



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт естественных наук
и математики**

**Н. А. ТАРАСОВА
И. Е. АНИМИЦА**

МЕТОДЫ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ КИСЛОРОДНО-ИОННЫХ И ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица

МЕТОДЫ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ КИСЛОРОДНО-ИОННЫХ И ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Учебное пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия»,
04.03.02, 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 544.2(075.8)
Т191

Р е ц е н з е н т ы:

лаборатория квантовой химии и спектроскопии
Института химии твердого тела УрО РАН
(заведующий лабораторией доктор химических наук *М. В. Кузнецов*);

Е. М. Горбунова, кандидат химических наук,
ведущий эксперт ООО «Аккорд Эксперт»

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й
Н. А. Тарасовой

Тарасова, Н. А.

Т191 Методы катионного и анионного допирования кислородно-ионных и протонных проводников : учеб. пособие / Н. А. Тарасова, И. Е. Анимича ; под общ. ред. Н. А. Тарасовой ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 111 с. : ил. – Библиогр.: с. 103–108. – 30 экз. – ISBN 978-5-7996-2949-6. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-2949-6

В учебном пособии описаны способы модификации и методы изучения структуры и физико-химических свойств функциональных материалов на основе сложных оксидов. Рассмотрены вопросы взаимосвязи состава и структуры соединений с их физико-химическими характеристиками.

Адресовано студентам высших учебных заведений, обучающимся на различных образовательных уровнях (бакалавриат, магистратура), углубленно изучающим химию твердого тела, электрохимию, современное неорганическое материаловедение.

УДК 544.2(075.8)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. КИСЛОРОДНО-ИОННАЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА	5
1.1. Примесное разупорядочение кислородной подрешетки сложных оксидов	7
1.2. Структурное разупорядочение кислородной подрешетки сложных оксидов	8
1.3. Структура и физико-химические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	9
2. КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ	12
2.1. Изовалентное замещение в А- и В-подрешетках	12
2.2. Гетеровалентное замещение в А-подрешетке	16
2.3. Гетеровалентное замещение в В-подрешетке	21
3. АНИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ	26
3.1. Структурные особенности фторзамещенных сложных оксидов	27
3.1.1. Рентгеновские исследования	27
3.1.2. Спектроскопические исследования	41
3.2. Процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп во фторзамещенных сложных оксидах	52
3.2.1. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования	52
3.2.2. Формы кислородно-водородных групп	58
3.3. Транспортные свойства фторзамещенных сложных оксидов	63
3.3.1. Температурные зависимости электропроводности	63
3.3.2. Числа переноса и парциальные проводимости	70
3.3.3. Подвижность вакансий кислорода и протонов	92
3.4. Химическая устойчивость фторзамещенных сложных оксидов	97
Заключение	99
Задания для самостоятельной работы	101
Библиографические ссылки	103

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых керамических материалов с заданными свойствами. Сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур и увеличение эффективности.

Возможность диссоциативного поглощения паров воды из газовой фазы и соответственно появления протонной проводимости обуславливает наличие вакантных позиций в анионной подрешетке сложнооксидных соединений. Кислородные вакансии могут задаваться акцепторным допированием, а также являться следствием структурного разупорядочения. Максимальный кислородный дефицит реализуется для перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением кислородной подрешетки с общей формулой $ABO_{2.5}$ ($A_2B_2O_5$).

Для модифицирования структуры и оптимизации транспортных свойств сложнооксидных материалов широко используется метод допирования. Введение ионов другой природы в катионные А- и В-подрешетки является на сегодняшний день традиционным способом, позволяющим достичь значимых изменений электронной структуры и концентрации носителей заряда. Новым развивающимся методом является анионное допирование, которое имеет большой потенциал в качестве альтернативного способа модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами.

В настоящем учебном пособии на примере протонного проводника $Ba_2In_2O_5$, являющегося удобной модельной системой, подробно проанализировано влияние различных способов (изо-, гетеровалянтное) допирования катионных и анионной подрешеток на структуру и физико-химические свойства функциональных материалов на основе сложных оксидов.

1. КИСЛОРОДНО-ИОННАЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Интерес к высокотемпературным ионным проводникам на основе сложных оксидов (твердые электролиты с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью) не ослабевает уже в течение длительного времени. Внимание исследователей привлекают практически важные электролитические свойства этих материалов, которые могут быть использованы в первую очередь для разнообразных электрохимических приложений, включающих высокотемпературные топливные элементы, ион-проводящие мембраны, газовые сенсоры. На настоящий момент работы в области разработки топливных элементов являются приоритетными, при этом наиболее перспективны работы по созданию среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (500–700 °С).

Принципиально топливный элемент состоит из электролита и электродов. Именно к материалу электролита подбираются электроды по комплексу физико-химических параметров. В качестве носителя заряда электролита среднетемпературных твердооксидных топливных элементов может выступать как ион кислорода, так и протон. Поэтому с точки зрения неорганического материаловедения стоит задача получения новых высокоэффективных материалов для электролита твердооксидных топливных элементов, имеющих высокие кислородно-ионные или протонные проводимости в температурном интервале 500–700 °С.

Кроме высоких значений ионной проводимости необходимыми требованиями являются стабильность в условиях рабочей температуры, окислительной и восстановительной атмосфер, согласованность по комплексу физико-химических, физико-механических и функциональных характеристик с электродами.

Число известных структурных типов с высокой кислородной проводимостью ограничено. Это соединения со структурой флюорита (оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 , Sc_2O_3 или CaO ; оксид церия CeO_2 , стабилизированный Gd_2O_3); перовскит ($LaGaO_3$, допированный стронцием и магнием), слоистые перовскитоподобные фазы Ауривиллиуса (BIMEVOX), семейство редкоземельных цирконатов со структурой пирохлора $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Nd - Tb$). На настоящий момент одним из наиболее изученных кислородно-ионных проводников и соответственно наиболее подготовленным в плане использования в качестве электролитической мембраны в твердооксидном топливном элементе является допированный диоксид циркония. Однако кислородно-ионные электролиты на основе диоксида циркония подвержены деградации свойств вследствие изменения фазового состава, имеют высокую рабочую температуру $\sim 900^\circ C$. Это приводит к проблеме химической совместимости, а также совместимости коэффициентов термического расширения компонентов твердооксидных топливных элементов.

Из указанных выше структурных типов, проявляющих кислородно-ионную проводимость в области средних температур, значимый уровень электролитической проводимости реализуется только для фаз семейства BIMEVOX. Однако нестабильность Bi-содержащих фаз в восстановительных средах делает невозможным использование таких систем в твердооксидных топливных элементах.

Перспективными проводниками для диапазона средних температур ($< 700^\circ C$) являются протонные электролиты на основе сложных оксидов, что обусловлено низкой энергией активации протонного переноса (~ 0.5 эВ) и высокой подвижностью носителя. Следует подчеркнуть, что твердооксидные топливные элементы с протонным электролитом имеют преимущества по сравнению с топливными элементами с кислородпроводящим твердым электролитом, так как протоны разряжаются на катоде, вследствие этого топливо не загрязняется продуктом сгорания – водяным паром, что позволяет использовать его почти на 100 %, увеличивает КПД и существенно упрощает конструкцию ТОТЭ.

1.1. Примесное разупорядочение кислородной подрешетки сложных оксидов

Явление высокотемпературного протонного транспорта как функционального свойства материала было впервые зафиксировано Х. Ивахарой в 1980-х гг. [1–4], на протяжении последующих почти 40 лет изучение сложных оксидов с точки зрения протонного переноса получило широкое распространение [5].

Процесс переноса протонов в твердом теле описывается в рамках механизма Гроттгуса. Ввиду отсутствия у протона электронной оболочки в кристаллической структуре оксида он локализуется на электроотрицательном атоме (кислороде) с образованием группы OH^\bullet . Поскольку протон связан с кислородом слабее, чем кислород с решеткой, движущейся частицей в кристалле является непосредственно протон H^+ , а не гидроксид-ион OH^- , при этом миграция протона происходит посредством перескокового, термически активированного процесса с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$.

Возможность появления протонного переноса в сложных оксидах связана с наличием в их структуре незанятых кислородных позиций, которые в рамках квазихимического подхода описываются как вакансии кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (здесь и далее используется система обозначений Крегера–Винка [6]). Появление вакансий кислорода в структуре перовскитов ABO_3 является результатом акцепторного допирования: в А- или В-подрешетку сложного оксида вводится элемент с меньшей степенью окисления, в результате чего образуется твердый раствор, например $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, а наличие акцепторной примеси компенсируется появлением вакансий кислорода: $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[\text{M}'_{\text{B}}]$. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости [7]. Данный процесс может быть описан квазихимическим уравнением



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода; $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции; $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом.

То есть появляющиеся вакансии кислорода обеспечивают кислородно-ионную проводимость в сухой атмосфере и протонную – во влажной.

Наиболее изученными с точки зрения протонной проводимости являются допированные цераты и цирконаты бария. В работе [8] проведен анализ транспортных свойств широкого круга материалов на основе допированного церата бария и определены основные факторы, обуславливающие наивысшую протонную проводимость $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ среди других систем. Это большой ионный радиус атомов, занимающих позиции А и В в структуре перовскита ABO_3 , и их относительно низкая электроотрицательность, а также низкий вклад сопротивления границ зерен в общее сопротивление керамических образцов. Однако химическая природа допированных цератов делает их неустойчивыми в атмосфере с высоким содержанием паров воды и углекислого газа [9].

Цирконаты обладают большей химической стойкостью в сравнении с соответствующими цератами, и при определенных условиях синтеза и предварительной обработки могут быть получены составы, демонстрирующие значения электропроводности, сопоставимые с электропроводностью соответствующих цератов. Однако, как и для допированных цератов, концентрация протонов в структуре допированных цирконатов определяется уровнем кислородного дефицита, задаваемого концентрацией допанта, и не превышает 10–15 мол. %. Соответственно проблема поиска материалов, характеризующихся одновременно высокой протонной проводимостью и химической стабильностью, остается актуальной.

1.2. Структурное разупорядочение кислородной подрешетки сложных оксидов

Помимо формирования вакансий кислорода в структуре сложных оксидов методом акцепторного допирования возможен и другой путь их появления, а именно структурная разупорядоченность сложнооксидной матрицы. Кислородные вакансии V_{O}^{\times} в таких соединениях генетически принадлежат структуре и рассматриваются

как незанятые кристаллографические позиции. Возможность поглощения воды из газовой фазы с последующим образованием протонов обусловлена способностью трансформации полиэдров с пониженным координационным числом (тетраэдры, пирамиды) в октаэдры, в координации которых принимают участие OH^- -группы. С квазихимической точки зрения данный процесс может быть описан уравнением



где V_{O}^{\times} – вакансия кислорода; $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции; $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода; O_i'' – атом кислорода в междоузлии.

Максимальный кислородный дефицит реализуется для составов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{ABO}_{2.5}$), способных поглощать до 1 моль воды на формульную единицу вещества. Перспективным протонным проводником, характеризующимся таким кислородным дефицитом, является индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [10].

1.3. Структура и физико-химические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Браунмиллерит $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5[V_{\text{O}}^{\times}]_1$ может быть описан как дефектный перовскит, в котором шестой атом кислорода идеального перовскита отсутствует. В результате этого половина кислородных октаэдров превращается в тетраэдры (рис. 1 [11]). В образовавшейся структуре наблюдается строгая последовательность чередования слоев октаэдров и тетраэдров «–o–t–o–t–», что приводит к упорядочению вакансий кислорода вдоль кристаллографического направления $[101]$. Такая структура характеризуется орторомбической симметрией.

Из сложных оксидов, характеризующихся структурой браунмиллерита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, в литературе с точки зрения протонной проводимости наиболее подробно представлен индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [12–16]. Как и многие другие соединения данной структуры, он характеризуется наличием фазового перехода «порядок-беспорядок»,

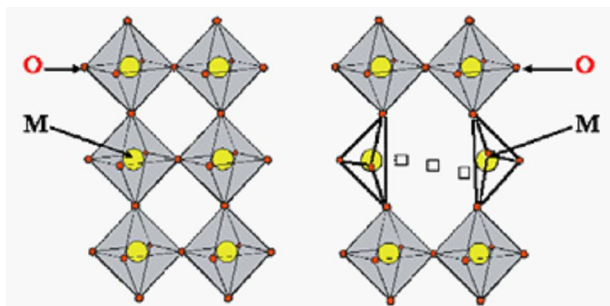


Рис. 1. Фрагмент структуры перовскита AMO_3 и браунмиллерита $\text{AMO}_{2.5}$ [11]

который индуцируется температурой. В работах [14, 16] показано, что при температуре 925 °С происходит разупорядочение вакансий кислорода, в результате чего орторомбическая симметрия изменяется на тетрагональную. При этом происходит частичное разупорядочение вакансий кислорода. Данная симметрия сохраняется до температуры 1075 °С, после чего индаты бария становятся кубическими. Число подвижных вакансий кислорода в структуре увеличивается с ростом температуры начиная с 925 °С, а после 1075 °С мобильными становятся все вакансии.

Разупорядочение дефектов приводит к резкому увеличению кислородно-ионной проводимости, что было показано при исследовании температурной зависимости электропроводности. В работе [17] был установлен смешанный ионно-электронный тип проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. При этом ионная составляющая обусловлена электропереносом ионов кислорода, а электронная – движением электронных носителей *p*-типа в области высоких парциальных давлений кислорода.

Также были проведены исследования по изучению влияния влажности атмосферы на электрические свойства [17–35]. Показано, что для индаты бария в интервале температур 500–250 °С наблюдается рост общей проводимости во влажной атмосфере относительно сухой [17], при этом соединение способно поглощать ~1 моль воды в расчете на формульную единицу состава, что соот-

ветствует полному заполнению имеющихся вакансий кислорода. Данный процесс сопровождается образованием гидроксофазы, близкой к составу $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Максимум протонных чисел переноса наблюдается при 450 °C и составляет ~45 % [17].

В сухой атмосфере при температуре ниже 925 °C $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характеризуется орторомбической симметрией с параметрами решетки $a = 16.7903 \text{ \AA}$, $b = 6.0864 \text{ \AA}$, $c = 5.9697 \text{ \AA}$ и принадлежит к пространственной группе $Icmm$ [19, 20].

Во влажной атмосфере при температуре ниже 300 °C индательная бария переходит в тетрагональную симметрию $P4/mmm$ ($a = b = 4.182(7) \text{ \AA}$, $c = 8.961 \text{ \AA}$) [20] и описывается формулой $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.

Как было показано, разупорядочение кислородных вакансий в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, приводящее к образованию структуры дефектного перовскита, способствует резкому увеличению электропроводности. В связи с этим большой интерес представляют различные способы модифицирования данной структуры, такие, например, как допирование катионной и анионной подрешеток, которые позволяют получить более высокопроводящие структуры и расширить температурный диапазон существования разупорядоченного состояния.

2. КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ

2.1. Изовалентное замещение в А- и В-подрешетках

Изовалентное допирование предполагает замещение ионов в А- и (или) В-подрешетках на ионы с той же степенью окисления, что позволяет сохранить исходный уровень вакансий кислорода. Известны исследования по изучению электрических свойств Ga-замещенного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [26, 27]. Так, в работе [26] рассматривается система $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.50$). Соединения с $x \geq 0.25$ описываются кубической симметрией с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Данный тип симметрии характерен для них при комнатной температуре, в то время как для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ он достигается лишь при $T > 1070$ °С, когда происходит разупорядочение кислородных вакансий. То есть такое замещение приводит к стабилизации разупорядоченной структуры индата бария. При этом параметр кубической ячейки $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ уменьшается с увеличением концентрации галлия, так как ионный радиус Ga^{3+} (0.62 Å) меньше, чем In^{3+} (0.79 Å). Ионы Ga^{3+} занимают позиции ионов In^{3+} произвольным образом, в результате чего чередование слоев октаэдров InO_6 и тетраэдров InO_4 происходит также в случайном порядке.

Исследование температурной зависимости электропроводности составов $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ в сухой атмосфере показало, что наиболее высокопроводящим является состав с $x = 0.25$. При этом доминирующей при температуре ниже 930 °С и высоких парциальных давлениях кислорода является электронная проводимость *p*-типа.

В работе [27] исследовано влияние допанта на температуру фазового перехода методом дилатометрии. Показано, что при введении Ga^{3+} она уменьшается с 940 °С для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ до 850 и 450 °С для составов $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$. Данные соединения характеризуются структурой браунмиллерита, в то время как составы с $x \geq 0.25$ имеют структуру перовскита. Таким образом,

можно сделать вывод о том, что увеличение содержание Ga^{3+} приводит к переходу из орторомбической симметрии в кубическую.

Авторами [27] также было изучено замещение атомов А-подрешетки $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на атомы той же валентности. В работе рассмотрены $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($x = 0.1, 0.2$). Полученные соединения имели орторомбическую симметрию, при этом соотношение параметров c/a увеличивалось с увеличением x , что соответственно увеличивало орторомбические искажения решетки. Это прямо противоположно замещению ионов In^{3+} на ионы Ga^{3+} , при котором искажения уменьшались с увеличением концентрации допанта. Кроме того, введение стронция приводило к увеличению температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» относительно недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Для объяснения причины сдвига температуры фазового перехода и устойчивости структуры перовскита авторы использовали понятие фактора толерантности. Он определяется уравнением

$$(r_o + r_A) = \sqrt{2} \cdot t \cdot (r_o + r_B), \quad (3)$$

где t – фактор толерантности; r_o , r_A и r_B – ионные радиусы в структуре ABO_3 . Для идеальной структуры перовскита фактор толерантности равен единице, а отклонение от этого значения вызывает искажение структуры. Показано, что при приближении фактора толерантности к единице температура фазового перехода уменьшается. Значения ионных радиусов и факторов толерантности для систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_5$ представлены в табл. 1.

Проблема смещения фазового перехода в сторону более низких температур при допировании в А-подрешетке также изучалась в работе [18] для системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ ($x = 0.1-0.6$). Показано, что для составов $x = 0.1-0.6$ наблюдались оба фазовых перехода, причем их температура возрастала при увеличении концентрации допанта. Для фаз $x = 0.5$ и 0.6 был зафиксирован только переход первого рода при 1080°C .

В работе [28] приведены результаты высокотемпературного рентгеновского анализа состава $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_5$. При 980°C все пики на рентгенограмме принадлежат орторомбической структуре бра-

**Ионные радиусы и факторы толерантности
для систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_5$ [27]**

Формула	Ba^{2+} , Å	Sr^{2+} , Å	In^{3+} , Å	Ga^{2+} , Å	T
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	1.60		0.79		0.969
$(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{In}_2\text{O}_5$		1.44			0.964
$(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{In}_2\text{O}_5$					0.968
$\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$				0.62	0.977
$\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$					0.984

унмиллерита. При температуре фазового перехода 1080 °С присутствуют пики как идеальной кубической фазы, так и искаженной. Причем часть из них при 1200 °С исчезает, в то время как некоторые рефлексы остаются. Эти пики характеризуют $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_5$ как фазу со структурой искаженного перовскита.

Авторами также показано, что при температуре 1200 °С с увеличением концентрации стронция возрастает интенсивность некоторых пиков на рентгенограмме. Данное явление объясняется тем, что с ростом допанта увеличивается отличие фактора толерантности от единицы, что, в свою очередь, ведет к искажению кристаллической решетки.

Влияние природы допанта на смещение фазового перехода в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ также изучалось для системы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}$) [29]. Полученные фазы характеризовались орторомбической симметрией. При этом параметры и объем решетки закономерно возрастали с увеличением радиуса заместителя. Данная зависимость имела линейный характер, однако ее угол наклона претерпевал изменение. Это может быть объяснено тем фактом, что для $\text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}$ и Dy характерно образование соединений $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{O}_5$ с тетрагональной структурой, в то время как для Gd и Sm они не существуют.

Исследование электрических свойств данной системы показало, что температура фазового перехода при замещении на ионы меньшего радиуса, чем радиус In^{3+} , уменьшается, а при замещении на ионы большего радиуса – увеличивается по сравнению с недопированным $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Подобный результат был получен в других работах при замещении In^{3+} на ионы Ga^{3+} . Данный результат может быть объяснен с точки зрения анализа наиболее предпочтительного места локализации замещающего иона в исходной матрице. Ионы с радиусом меньшим, чем у In^{3+} , такие как Sc^{3+} и Ga^{3+} , имеют предпочтение к тетраэдрическому окружению [30]. Тогда они, вероятнее всего, будут замещать In в тетраэдрах InO_4 , нежели в октаэдрах InO_6 . При этом расстояние между кислородом и ионом-заместителем будет уменьшаться, что может привести к уменьшению потенциальной энергии незанятых мест до значения энергии занятых мест. В этом случае для перемещения ионов кислорода по вакансиям потребуется меньше термической энергии, при этом температура фазового перехода может понизиться.

Несмотря на то что в литературе описано большое количество соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в которых атомы индия замещены ионами той же степени окисления, изучения электрических свойств для них практически не проводилось. Позже стали появляться работы по исследованию не только электропроводности в атмосфере аргона [31], но и протонной проводимости. Так, были осуществлены подобные измерения для системы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}M_x)_2\text{O}_5$, где $M = \text{Sc}^{3+}$ ($0 \leq x < 0.5$) и $M = Y^{3+}$ ($0 \leq x < 0.35$) [32]. Фазы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_5$ ($0 \leq x < 0.5$) характеризовались структурой браунмиллерита, в то время как для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}Y_x)_2\text{O}_5$ орторомбическая симметрия при $x > 0.15$ сменялась тетрагональной. После гидратации все соединения становились тетрагональными, изоструктурными $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. При этом термическая стабильность гидратированных образцов увеличивалась с ростом параметра x .

В работе [31] были изучены температурные зависимости электропроводности для описываемых составов в сухой и влажной атмосфере. Все фазы демонстрируют хороший уровень проводимости

($\sim 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $M = \text{Sc}^{3+}$ и $\sim 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $M = \text{Y}^{3+}$ при 700°C). Изменение угла наклона кривых электропроводности для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_5$ при $x = 0.15$ и $x = 0.25$ в сухой атмосфере обусловлено сменой типа симметрии кристаллической решетки. При замещении In^{3+} на Sc^{3+} фазовый переход «порядок-беспорядок» сохраняется, в то время как при замещении на Y^{3+} происходит стабилизация разупорядоченной структуры.

Также было показано, что при увеличении концентрации допанта повышается уровень протонной проводимости. Наибольшее значение было достигнуто для $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.65}\text{Sc}_{0.35})_2\text{O}_5$ при 350°C и составило $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таким образом, при изовалентном замещении в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ наблюдается ряд изменений физико-химических свойств. Так, при допировании ионами меньшего радиуса В-подрешетки уменьшается температура фазового перехода, а ионами большего радиуса А-подрешетки – увеличивается. При этом наблюдается увеличение электропроводности по сравнению со значениями для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ для соединений с меньшей температурой фазового перехода, которые при этом сохраняют структуру браунмиллерита, то есть для тех, у которых происходит стабилизация разупорядоченного состояния при более низких температурах. Также показано, что подобные фазы сохраняют способность к внедрению воды и реализации протонной проводимости.

2.2. Гетеровалентное замещение в А-подрешетке

В литературе большое внимание уделено вопросу замещения ионов Ba^{2+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на ионы иной степени окисления. Одним из способов сохранения разупорядоченной структуры при более низких температурах является допирование А-подрешетки $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами с большим зарядом. При этом количество вакансий кислорода уменьшается, что может привести к стабилизации структуры со статистическим расположением дефектов и соответственно уве-

личению проводимости. Известны работы [32–35], в которых допирование А-подрешетки осуществлялось ионами La^{3+} . Так, изучена система $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$). При этом структура соединений описывается неоднозначно (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Сравнение кристаллической структуры
 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$)**

x	Симметрия [32]	Симметрия [33]	Симметрия [34]	Симметрия [35]
0.1	Орто-ромбическая	Орто-ромбическая	—	Орто-ромбическая
0.2	Орто-ромбическая	Кубическая	Кубическая	Тетрагональная
0.3	Тетрагональная	Кубическая	Кубическая	Кубическая
0.4	Тетрагональная	—	Кубическая	Кубическая
0.5	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
0.6	Кубическая	—	—	Кубическая

Данное различие может быть связано с разными конечными температурами отжига образцов, а также с использованием разных способов установления типа кристаллической структуры (метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии).

В работах показано, что увеличение содержания лантана приводит к исчезновению фазового перехода «порядок-беспорядок». Также при росте концентрации допанта систематически увеличивается ионная проводимость. Доказательством преимущественно ионного типа проводимости служат зависимости электропроводности от парциального давления кислорода. В области высоких $p\text{O}_2$ электропроводность от парциального давления не зависит. Еще одним подтверждением данного факта является то, что энергия активации не зависит от концентрации допанта, так же, как это было ранее показано для других ионных проводников [36–38].

Необходимо отметить, что введение La^{3+} в А-подрешетку $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к существенному увеличению проводимости. Так, для состава $(\text{Ba}_{0.4}\text{La}_{0.6})_2\text{In}_2\text{O}_{5.6}$ при 800 °С значение электропроводности составляет $0.042 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что превышает значение для ZrO_2 (8 % Y_2O_3).

Наряду с подобным типом замещения в литературе описано такое допирование, когда в А-подрешетке одновременно находятся ионы Sr^{2+} и La^{3+} . Система $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ была изучена в работе [39] как кислородно-ионный проводник. Симметрия кристаллической структуры изменялась с орторомбической на кубическую при увеличении содержания стронция, при этом также происходило уменьшение параметра ячейки. Обычно для перовскитоподобных твердых растворов, допированных щелочным или щелочноземельным металлом, существует тенденция постепенного повышения симметрии структуры с ростом концентрации допанта: происходит переход от орторомбической структуры к тетрагональной, а затем к кубической. Для данной системы, в которой осуществлено совместное допирование А-позиции в структуре ABO_3 щелочным и щелочноземельным металлом, наблюдается единственное изменение структуры, связанное с изменением орторомбической симметрии сразу на кубическую.

Изучение зависимостей проводимости от парциального давления кислорода показало независимость электропроводности от $p\text{O}_2$ в области ниже 10^{-2} атм, что говорит о преимущественно кислородно-ионном характере проводимости данных соединений. Анализ зависимости электропроводности от температуры, полученной в атмосфере аргона, показал, что электропроводность возрастает с увеличением концентрации лантана и стронция и максимальна для состава $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$, для которого ее величина составляет $0.12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 870 °С. Также авторами показано, что при увеличении содержания кислорода возрастет электропроводность.

Важно отметить, что при одинаковом содержании кислорода в системах $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ ($x > 0$) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ионная проводимость первой выше, чем второй. Обычно кислородно-

ионная проводимость зависит не только от количества вакансий кислорода, но и от других факторов, таких как свободный объем элементарной ячейки [38].

В $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$ параметры решетки и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются с ростом содержания Sr^{2+} , однако при этом свободный объем ячейки возрастает. Свободный объем элементарной ячейки V_f определяется как разность между общим объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке и может быть рассчитан по следующей формуле [40]:

$$V_f = a^3 - \sum m_i \left(\frac{4}{3}\right) \pi r_i^3, \quad (4)$$

где a – параметр решетки; m_i – коэффициент химического состава; r_i – ионный радиус.

Подобное поведение наблюдается и для других соединений системы $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$. При одинаковом содержании La^{3+} свободный объем ячейки и электропроводность линейно возрастают с увеличением концентрации Sr^{2+} . Отсюда можно сделать вывод, что увеличение свободного объема ячейки может способствовать повышению кислородно-ионной проводимости в данной системе.

Известны работы, где допирование $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ осуществлялось одновременно в А- и В-подрешетках. При этом замещение индия происходило на ионы той же валентности, а атомы бария замещались ионами с большей степенью окисления. Так, были исследованы твердые растворы $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}M_y)_2\text{O}_{5.5}$, где $M = Y^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ [41]. По данным рентгенофазового анализа были определены области гомогенности $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}M_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($M = Y^{3+}, \text{Ga}^{3+}, 0.0 \leq y \leq 0.2$) и $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}M_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($M = Y^{3+}, \text{Ga}^{3+}, 0.0 \leq y \leq 0.2$).

При этом если первый твердый раствор характеризовался кубической структурой перовскита, то второй демонстрировал незначительное расщепление пиков в больших углах дифракции, свидетельствующее о тетрагональных искажениях структуры.

При замещении In^{3+} на ионы с большим радиусом ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{Y^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$) наблюдается закономерное увеличение параметра, а при введении иона с меньшим радиусом – уменьшение ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$).

В ранних работах [17] $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ был описан как смешанный дырочно-кислородный проводник. Позднее было показано [41], что введение лантана и стронция в подрешетку увеличивает долю ионного переноса. Исследование зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для составов из рассматриваемой работы показало независимость проводимости в области высоких $p\text{O}_2$ ($0.0 \leq p\text{O}_2 \leq 10^{-3.5}$ атм), что хорошо согласуется с более ранними исследованиями.

Анализ температурных зависимостей электропроводности, измеренных в атмосфере аргона, показал, что наиболее высокопроводящими являются составы $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$, где подрешетка бария допирована ионами с большей степенью окисления, а подрешетка индия – ионами той же валентности.

Как и для $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$, для $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ отмечается влияние свободного объема ячейки на электропроводность. До значения свободного объема 24.3 \AA^3 наблюдается корреляция между ним и значениями проводимости, однако выше указанного значения проводимость определяется доминированием другого фактора.

Так, для системы $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$ характерно уменьшение проводимости начиная с $y = 0.02$ при увеличении свободного объема ячейки в области выше 24.3 \AA^3 . То есть на электрические свойства помимо концентрации допанта оказывают влияние и другие факторы, такие как кристаллическая структура соединения. Исходя из рентгенограмм для рассматриваемой системы, для пиков 220 и 310 при $y > 0.02$ наблюдается некоторое расщепление, что свидетельствует о понижении симметрии. В аспекте рассмотрения фактора толерантности для перовскитоподобного соединения допирование ионом с большим радиусом в B-подрешетке также является фактором искажения структуры [42].

Исходя из анализа работ, посвященных гетеровалентному замещению ионов Ba^{2+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, можно сделать вывод о том, что данное допирование приводит к изменению кристаллической структуры соединений. С увеличением концентрации допанта симметрия меняется с присущей недопированному $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ орторомбической

до кубической структуры перовскита. Также при этом возрастают значения электропроводности, характер которой является преимущественно кислородно-ионным. Разница в значениях электропроводности для соединений с одинаковым содержанием кислорода позволяет говорить о том, что величина кислородно-ионной проводимости зависит не только от количества вакансий кислорода, но и от других факторов, таких как свободный объем элементарной ячейки и кристаллическая структура соединения.

2.3. Гетеровалентное замещение в В-подрешетке

Аналогично гетеровалентному замещению, осуществляемому в А-подрешетке, допирование ионами с большей степенью окисления возможно и для В-подрешетки. Известно большое количество работ, в которых замещение In^{3+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ производилось на ионы элементов IV группы Периодической системы [43–48]. Так, был изучен твердый раствор $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) [43]. Было показано, что введение олова понижает температуру фазового перехода «порядок-беспорядок» и стабилизирует высокотемпературную модификацию при более низких температурах. Также с ростом концентрации допанта происходит увеличение электропроводности, при этом состав с $x = 0.2$ демонстрирует ее максимальное значение.

Состав $\text{Ba}_2\text{InSnO}_{5.5}$, в котором половина позиций In^{3+} замещена на Sn^{4+} , был изучен как протонный проводник [44]. Установлено, что максимальное внедряющееся количество воды составило 34 мол. %, в то время как теоретический предел гидратации составляет 50 мол. %. Значения электропроводности были получены в широком диапазоне известной концентрации протонов, что позволило определить их подвижность. Показано, что проводимость монотонно возрастает с увеличением концентрации протонов. При этом энергия активации температурной зависимости электропроводности в сухой атмосфере составила 0.8 эВ, что говорит

о ее ионно-электронном характере, а во влажной – 0.56 эВ (доминирование протонных носителей).

С точки зрения протонной проводимости также описаны соединения на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, допированного ионами Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ti^{4+} [45]. Авторами были исследованы составы $\text{Ba}(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{2.5+x/2}$ (где $x = 0.05, 0.1, 0.15$ для Zr^{4+} и 0.1 для Hf^{4+} и Ti^{4+}). Все образцы характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита, причем для Zr-замещенных соединений при увеличении концентрации допанта наблюдается увеличение параметра a и уменьшение параметров b и c .

Анализ температурной зависимости электропроводности для Zr-замещенных составов в сухой и влажной атмосферах показывает, что проводимость возрастает с увеличением концентрации циркония, в то время как температура фазового перехода «порядок-беспорядок» понижается. Различие значений для сухой и влажной атмосферы говорит о наличии протонной проводимости, при этом протонная проводимость увеличивается с ростом содержания допанта. Среди рассматриваемых соединений при $x = 0.1$ ее значения для Zr^{4+} - и Hf^{4+} -замещенных образцов практически совпадают, в то время как для Ti^{4+} -замещенного состава они существенно ниже. Также показано, что изменение величины протонной проводимости коррелирует с изменением свободного объема элементарной ячейки. Допирование В-подрешетки приводит к увеличению свободного объема и связанному с этим росту протонной проводимости.

Соединения, в которых было осуществлено замещение In^{3+} на Ti^{4+} , были также изучены в работах [46–48]. Авторами показано, что при росте концентрации допанта в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) происходит смена симметрии кристаллической структуры. Так, в области $0 \leq x \leq 0.075$ соединения характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита, при $0.1 \leq x \leq 0.2$ – тетрагональной структурой, а при $0.1 \leq x < 0.7$ – кубической. При этом с увеличением концентрации титана объем элементарной ячейки уменьшается. Это может быть объяснено введением в В-подрешетку иона с меньшим радиусом ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.60 \text{ \AA}$).

Электропроводность и энергия активации с ростом содержания допанта меняются немонотонно. Так, в области малых кон-

центраций ($0 \leq x \leq 0.075$) с ростом добавки титана наблюдается увеличение проводимости. Изменение структуры с орторомбической на тетрагональную также сопровождается ростом проводимости и уменьшением энергии активации. Затем, вплоть до состава с $x = 0.33$, несмотря на увеличение содержания кислорода и изменение структуры с тетрагональной на кубическую, значения электропроводности являются практически неизменными, что может быть связано с постоянством объема элементарной ячейки в этом интервале. Дальнейшее увеличение x приводит к уменьшению объема кубической ячейки и уменьшению электропроводности в интервале $0.33 \leq x \leq 0.55$. При этом возникает конкуренция между уменьшением концентрации кислородных вакансий и ростом подвижности носителей заряда. Итогом этого процесса становится рост энергии активации и понижение значений проводимости.

Увеличение количества допанта также коррелирует с количеством внедряемой воды в структуру в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$. При этом степень гидратации понижается с ростом x и в области существования кубической симметрии лежит ниже максимально возможного значения.

Гидратированные фазы с $x \leq 0.25$ обладают тетрагональной структурой, а при $x > 0.25$ – кубической. Для образцов с тетрагональной симметрией наблюдается рост электропроводности во влажной атмосфере при увеличении концентрации титана. Дальнейшее увеличение x в области существования кубической структуры приводит к понижению проводимости.

В работе [46] была рассчитана протонная проводимость как разность электропроводностей во влажной и сухой атмосферах. Ее максимум наблюдается для состава $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_{5.2}$ в интервале от 450 до 600 °С и составляет $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В рассматриваемом температурном интервале наблюдается рост протонной проводимости до максимального значения, за которым следует уменьшение проводимости при дальнейшем увеличении температуры. Эта нелинейная зависимость обусловлена конкуренцией между возрастающей с ростом температуры подвижностью протонов и уменьшающейся в этом случае их концентрацией.

Анализ температурной зависимости протонных чисел переноса показывает, что для всех составов наблюдается систематическое уменьшение числа носителей заряда в структуре. Эволюция числа переноса происходит в том же направлении, что и наблюдаемый процесс гидратации: при одной температуре число переноса уменьшается пропорционально содержанию заместителя.

Помимо замещения атомов в В-подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами элементов IV группы Периодической системы в литературе также рассматривается подобное допирование элементами V и VI групп. Так, в работах [49–51] описывается введение ионов V^{5+} в позиции In^{3+} с образованием твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+\delta}$. Ванадий занимает две различные позиции индия в браунмиллерите, сохраняя при этом тетраэдрическое окружение. Это сопровождается вовлечением кислородных вакансий в слои октаэдров и приводит к увеличению координации индия до 6 в слоях тетраэдров. При этом число октаэдров возрастает с ростом концентрации заместителя. Так, в области $0.0 \leq x < 0.2$ фазы сохраняют орторомбическую структуру браунмиллерита, которая затем переходит в тетрагональную ($x = 0.2$) и кубическую $0.3 \leq x < 0.5$. Аналогичные закономерности наблюдаются и для W-замещенных соединений. При этом объекты характеризуются тетрагональной симметрией при комнатной температуре. В обоих случаях при $x = 0.3$ происходит стабилизация кубической фазы.

В случае Mo-замещенных соединений кубическая симметрия достигается уже при $x = 0.2$, а область существования тетрагональной структуры отсутствует.

Исследования температурной зависимости электропроводности показали, что увеличение содержания допанта приводит к понижению общей проводимости для $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$). При этом значения энергии активации для $x = 0.1$ и $x = 0.2$ близки, а при дальнейшем росте x уменьшаются.

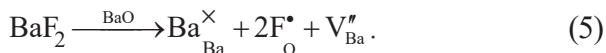
Авторами также показано, что вне зависимости от сорта допанта исследуемые соединения характеризуются доминированием электронной проводимости *p*-типа в области высоких парциальных давлений кислорода ($0.21 \leq p\text{O}_2 \leq 10^{-6}$ атм).

Можно сделать вывод, что допирование В-подрешетки $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами с бóльшим зарядом является одним из способов сохранения разупорядоченной структуры при более низких температурах. При этом количество вакансий кислорода уменьшается, что приводит к снижению температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» и стабилизации структуры со статистическим расположением дефектов. Однако в этом случае возникает конкуренция между количеством кислородных вакансий и величиной подвижности носителей заряда, которая может в итоге приводить как к увеличению проводимости с ростом содержания допанта (Sn, Zr), так и к ее уменьшению (V, Mo, W).

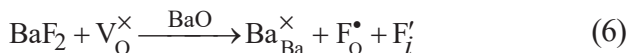
3. АНИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ

Анионное допирование является новым перспективным методом, позволяющим оптимизировать структуру и физико-химические свойства сложнооксидных материалов. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов. При этом близость ионных радиусов ионов кислорода и фтора ($r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$), их электронных конфигураций и электроотрицательностей создают благоприятные предпосылки для синтеза новых F^- -замещенных фаз. В настоящей работе описаны исследования, включающие получение перовскитоподобных фторзамещенных составов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также изучение влияния анионного гетеровалентного замещения $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ на процессы гидратации и ионный, в частности протонный, транспорт, а также химическую устойчивость.

Принципиально можно прогнозировать несколько возможностей введения фторид-ионов в анионную подрешетку. С одной стороны, возможен механизм замещения, когда количество вакансий кислорода не изменяется, но образуются вакансии в катионной подрешетке Ba, что, согласно литературным данным, в ряде случаев положительно сказывается на величине кислородно-ионного переноса. Квазихимическое уравнение, соответствующее образованию фторзамещенных составов $\text{Ba}_{2-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_{\text{O}}]_1$, сокращенно может быть представлено следующим образом:



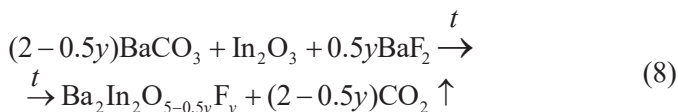
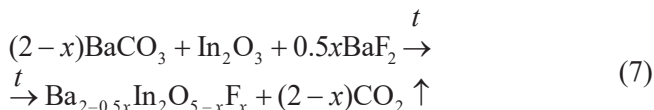
С другой стороны, введение фторид-ионов может приводить к уменьшению анионных вакансий в исходной структуре в соответствии с формулой $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_{\text{O}}]_{1-0.5y}$. Механизм замещения упрощенно описывается следующим квазихимическим уравнением:



3.1. Структурные особенности фторзамещенных сложных оксидов

3.1.1. Рентгеновские исследования

Синтез всех фторзамещенных составов осуществлялся твердофазным методом из предварительно осушенных карбонатов, оксидов и галогенидов соответствующих металлов. Синтез проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300 °С). После каждой стадии термообработки образцы тщательно перетирались в среде этилового спирта в агатовой ступке. Протекающие твердофазные реакции обобщенно могут быть записаны следующим образом:



Для дальнейших исследований были подготовлены образцы обезвоженных и гидратированных форм. Безводные образцы были получены путем выдержки вещества при высоких температурах (1300 °С) с последующим постепенным охлаждением в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм), предварительно очищенного от CO_2 , и закалки при 100–150 °С. Гидратированные образцы были получены медленным охлаждением (1 °С/мин) с 1000 до 150–200 °С в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии. Для данного режима обработки степень гидратации далее будет называться предельной.

Рентгеновский анализ проводили с целью контроля фазового состава продуктов синтеза. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом 0.05° и экспозицией 1 с на точку. Для опреде-

ления фазового состава на этапе синтеза использовался комплекс прилагаемых к прибору специализированных программ для предварительной обработки экспериментальных данных. Высокотемпературную съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре XRD-7000 Maxima diffractometer (Shimadzu) в комплекте с высокотемпературной приставкой НТК 1200N (Anton Paar).

Определение параметров элементарных ячеек и уточнение кристаллической структуры ряда фаз проводили по данным рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием компьютерной программы FullProf.

Рентгенографическое исследование образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($x = 0 \dots 1$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($y = 0 \dots 2$) показало, что однофазными получены составы в областях $0 \leq x \leq 0.30$ и $0 \leq y \leq 0.25$, они изоструктурны индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и характеризуются структурой браунмиллерита с пространственной группой *Ibm2*.

На рис. 2 представлена эволюция рентгенограмм твердых растворов при увеличении содержания фтора. Образцы при $x \geq 0.40$ и $y \geq 0.50$ не являются однофазными, их фазовый состав представлен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

**Фазовый состав образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $0.40 \leq x \leq 1.00$
и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $0.50 \leq y \leq 2.00$**

x	Фазовый состав
0.40–0.60	BaIn_2O_4 , $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$
0.70–0.90	BaIn_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$, BaF_2
1.00	BaIn_2O_4 , BaF_2
y	Фазовый состав
0.50	BaIn_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$
1.00	BaIn_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$
1.50	BaIn_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$, BaF_2
2.00	BaIn_2O_4 , BaF_2

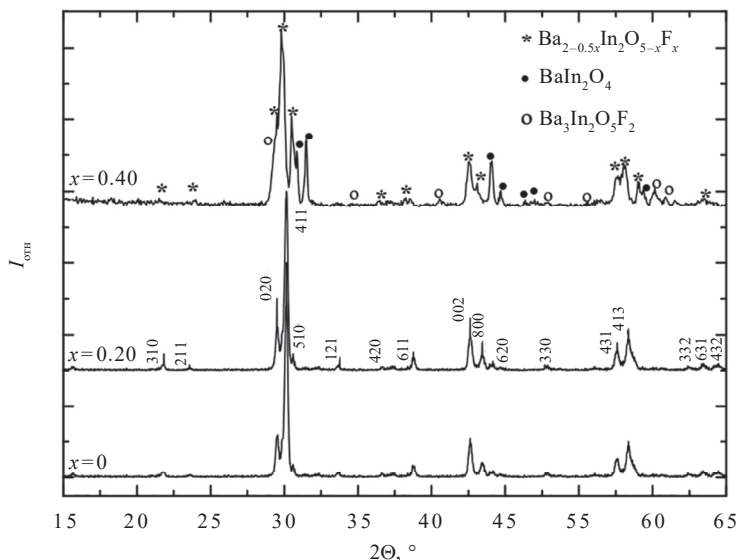


Рис. 2. Эволюция рентгенограмм ряда составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ при увеличении содержания F^-

Морфология поверхности порошковых и таблетированных образцов и локальный химический состав исследовались с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора JEOL JED-2300. Условия съемки 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм. Серия изображений поверхности образца была получена во вторичных и отраженных электронах. Съемка поверхности проводилась на сколе предварительно обезвоженных керамических образцов.

На рис. 3 в качестве примера показаны типичные микрофотографии поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$ ($x = 0.30$). Как видно, образец состоит из крупных зерен округлой формы с размером ~ 10 мкм, межзеренная область чистая.

Для определения точного химического состава сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. Используемые стандарты (образцы сравнения) InAs, Zr,

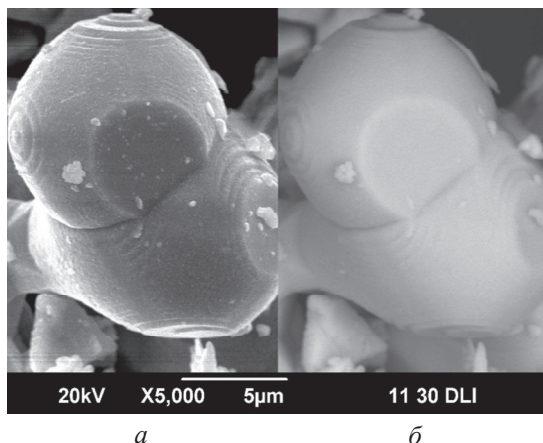


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия изображения поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$ во вторичных (а) и отраженных (б) электронах при увеличении в 5000 раз

BaF_2 , SiO_2 (стандарт на кислород). Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составлял ~ 0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показал, что наблюдается хорошее сохранение стехиометрии по катионному составу. Колебания состава по металлическим компонентам не превышают 1 % и хорошо соотносятся с теоретическими значениями.

На рис. 4 представлены изображение поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$, полученное во вторичных электронах, и соответствующий ему рентгеновский линейный профиль образца. Для получения зависимости интенсивности характеристических рентгеновских линий Ba, In, O, F от координат пучка (рис. 4, б) было проведено сканирование по поверхности образца, указанное на рис. 4, а горизонтальной линией. Несмотря на то что количественное содержание анионов (O^{2-} , F^-) не определялось, методом рентгеновского микроанализа зафиксировано их присутствие.

Количественное содержание фтора в образцах определялось потенциометрическим и гравиметрическим методами.

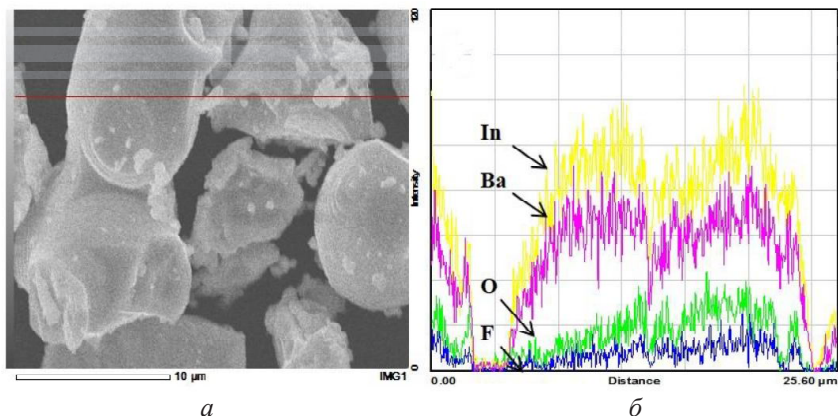
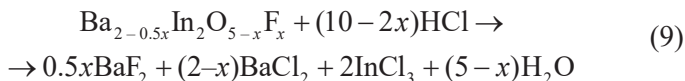


Рис. 4. Изображение, полученное во вторичных электронах (а) и рентгеновский линейный профиль (б) $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$

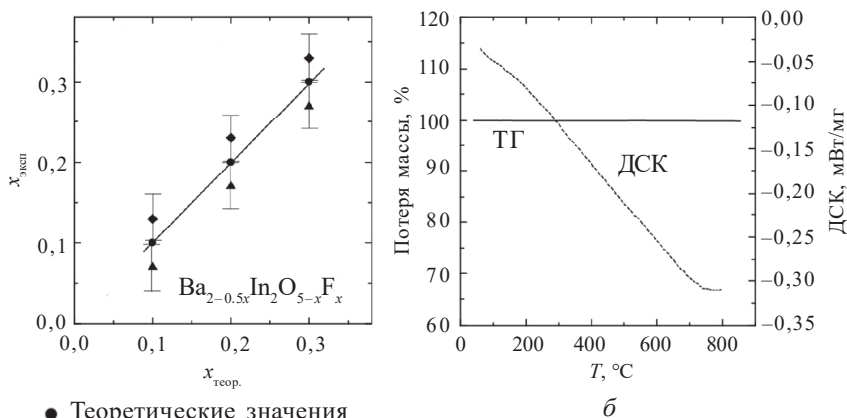
Навески анализируемых составов растворяли в растворе 1М HCl:



Потенциометрическое определение фтора в полученном растворе выполнялось с помощью ионоселективного электрода Элис-131F по стандартной методике согласно ГОСТ 23268.18-78. Гравиметрическое определение фтора осуществлялось путем осаждения фторида алюминия AlF_3 из исследуемого раствора, содержащего фторид-ионы, при добавлении к последнему избытка раствора хлорида алюминия AlCl_3 . Полученный осадок AlF_3 отделяли методом декантации и взвешивали после прокаливании.

На рис. 5, а представлены результаты, полученные для составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. Как видно, наблюдается хорошее соответствие экспериментально определенной концентрации фтора в образцах относительно теоретической (зашихтованной).

Отсутствие термического разложения выбранного для синтеза фторсодержащего реагента (BaF_2) было доказано методом термогравиметрии (рис. 5, б).



- Теоретические значения
- ◆ Гравиметрический метод
- ▲ Потенциометрический метод

a

Рис. 5. Сравнение теоретических и экспериментально полученных значений концентрации фтора в образцах $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и результаты ТГ- и ДСК-исследований BaF_2 (б)

Для экспериментального подтверждения соответствия полученных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ предполагаемым моделям твердых растворов было проведено определение их плотности методом пикнометрии. Полученные результаты представлены на рис. 6. Как видно, наблюдается хорошее соответствие экспериментально полученных значений плотности с теоретическими, рассчитанными для процессов дефектообразования в соответствии с уравнениями (5) и (6). Образование твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ сопровождается уменьшением плотности с ростом концентрации допанта; для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ зависимость плотности образцов от содержания фтора имеет противоположную тенденцию, значения плотности увеличиваются с увеличением y .

Таким образом, обобщая результаты исследований качественного и количественного содержания фтора в исследуемых образцах, можно сделать вывод о том, что метод твердофазного синтеза

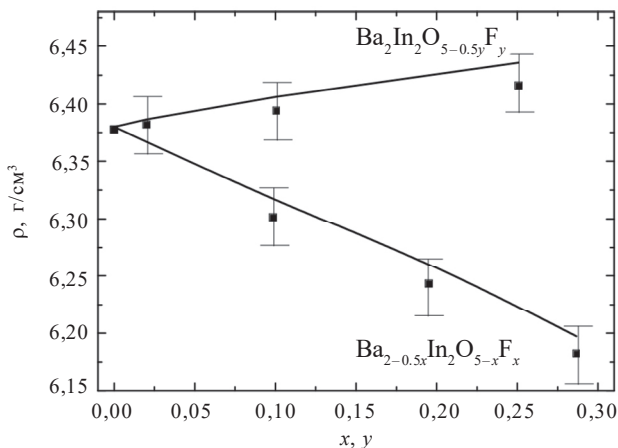


Рис. 6. Концентрационные зависимости пикнометрических и рентгенографических плотностей для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$

и выбранное сырье позволяют получать составы с заданной стехиометрией.

С целью исследования возможных фазовых переходов для составов из области гомогенности $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ была проведена высокотемпературная рентгенография. На рис. 7 представлены данные для образца $x = 0.10$. В исследуемых интервалах составов ($x \leq 0.30$) при температуре 910 °С происходит переход из орторомбической в тетрагональную модификацию. Данный фазовый переход подробно описан в литературе для $Ba_2In_2O_5$ и сопровождается разупорядочением кислородных вакансий. То есть исследуемый твердый раствор сохраняет типичные структурные переходы, свойственные структуре браунмиллерита.

Параметры и объем элементарной ячейки твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ как функция от содержания фтора (x, y) представлены на рис. 8.

Как видно, для обеих областей гомогенности сохраняется общая тенденция уменьшения параметра a и объема ячейки с ростом концентрации допанта. Значения параметров b и c не изменяются при введении фтора. Здесь и далее интервал ошибки измерения

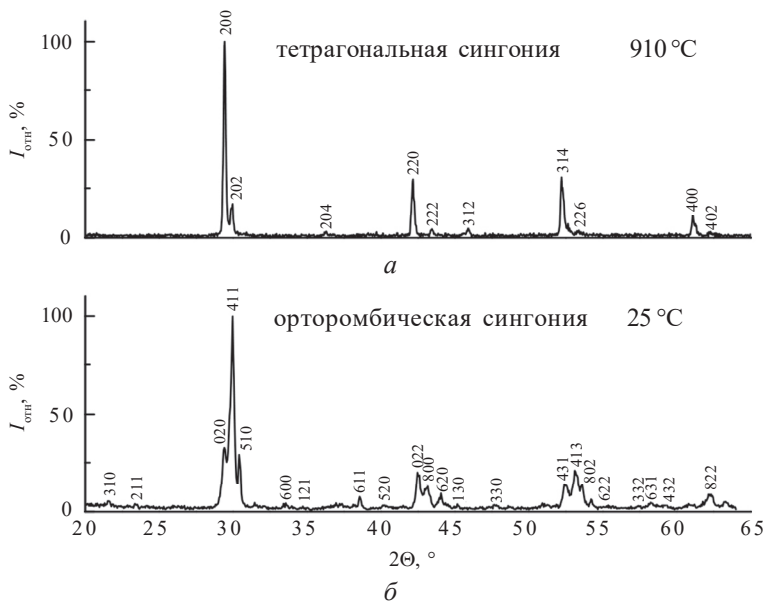


Рис. 7. Рентгенограммы образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ при 950°C (a) и 25°C (б)

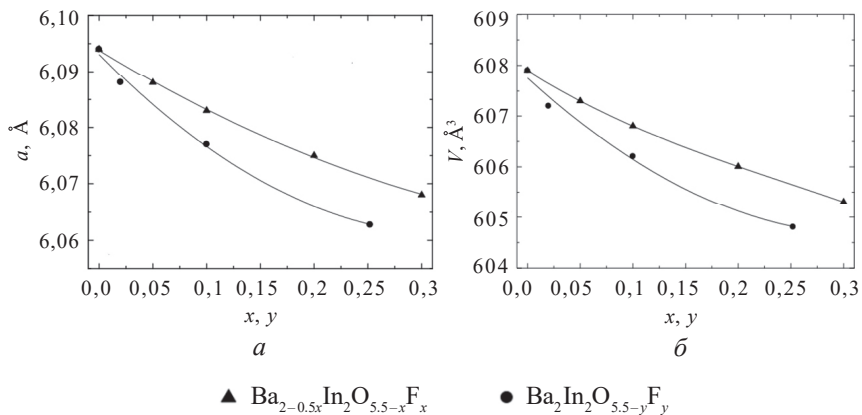


Рис. 8. Концентрационные зависимости параметров (a) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (▲) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (●)

ний входит в диаметр точек на графике и потому не указывается дополнительно.

В качестве примера обработки рентгенограмм методом полно-профильного анализа Ритвелда на рис. 9 приведены результаты для состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ ($x = 0.10$). Координаты атомов приведены в табл. 4.

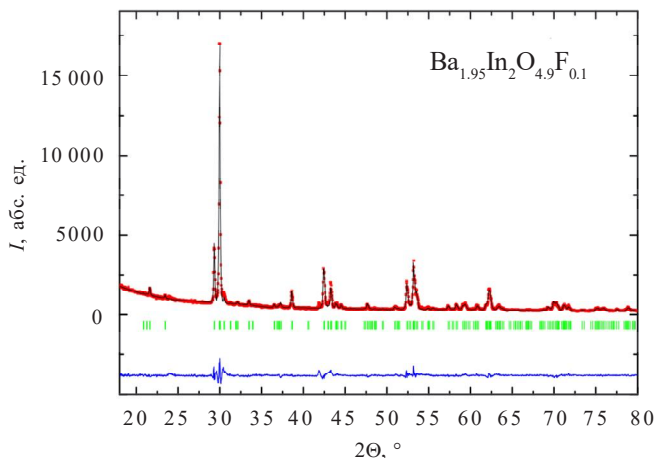


Рис. 9. Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$: экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые (штрихи) положения рефлексов

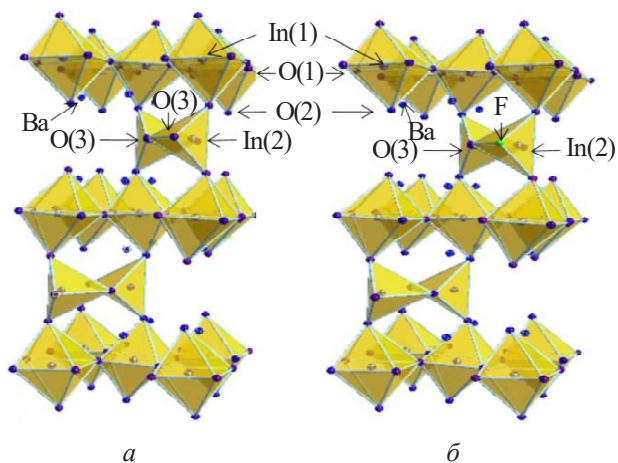
На рис. 10, а представлена структура базового состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, состоящая из чередующихся октаэдров $[\text{InO}_6]$ и тетраэдров $[\text{InO}_4]$, где атомы индия в кристаллографических позициях In(1) и In(2) находятся соответственно в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении. Атомы кислорода O(1) и O(3) занимают экваториальные позиции в октаэдрах и тетраэдрах соответственно. Атом кислорода O(2) находится в аксиальной позиции.

Согласно механизму замещения, описываемому общей формулой $\text{Ba}_{2-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_{\text{O}}]_1$, присутствие фтора в кислородной подрешетке приводит к изменению коэффициентов заполнения Ba, O и F для $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ ($g(\text{Ba}) = 0.975$, $g(\text{F}) = 0.100$ и $g(\text{O}) = 0.900$) по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($g(\text{Ba}) = 1.000$ и $g(\text{O}) = 1.000$).

Координаты атомов образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$

Атом	Заряд	Позиция	Коэффициент заполнения	Координаты атомов		
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba	2+	8 <i>c</i>	0.975	0.0171(5)	0.11083	0.5097(5)
In(1)	3+	4 <i>a</i>	1.000	0	0	0.0005(1)
In(2)	3+	4 <i>b</i>	1.000	0.9515(1)	0.25	0.0119(9)
O(1)	2–	8 <i>c</i>	1.000	0.2722(4)	0.9955(9)	0.2967(4)
O(2)	2–	8 <i>c</i>	1.000	0.0536(4)	0.1418(1)	0.0513(4)
O(3)	2–	4 <i>b</i>	0.900	0.8919(7)	0.25	0.6189(6)
F	1–	4 <i>b</i>	0.100	0.8118(8)	0.25	0.6190(2)

$$R_p = 7.81, R_{wp} = 6.23, R_{exp} = 4.01, \chi^2 = 1.73.$$

Рис. 10. Структура $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (*a*) и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ (*б*)

В ходе уточнения коэффициента заполнения атомов кислорода O(1), O(2) и O(3) было установлено, что наилучший фактор схожести соответствует позиции O(3), т. е. $g(O(3)) = 0.900$. Данный факт позволяет утверждать, что атомы фтора замещают атомы кислорода в кристаллографической позиции O(3), т. е. фтор локализуется в тетраэдрах, при этом образуется новый тип тетраэдра $[InO_3F]$ со смешанным окружением индия (рис. 10, б).

Рассчитанные длины связей для $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$ представлены в табл. 5 и 6. Как видно, введение фтора приводит к образованию новой связи $In(2)-F$, длина которой больше, чем длина связи $In(2)-O$. В то же время связь $In(2)-O$ во фторзамещенном образце (2.056 Å) становится короче по сравнению со связью $In(2)-O$ в базовом составе (2.162 Å). Очевидно, данное укорочение является причиной уменьшения объема элементарной ячейки $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$ относительно $Ba_2In_2O_5$. Аналогичное уменьшение длины связи металл–кислород при введении фтора было установлено при сопоставлении длин связей $W-O/W-F$ [52] и $Ti-O/Ti-F$ [53]. Необходимо отметить, что установленное на основании рентгеноструктурного анализа уменьшение длины связи $In-O$ находится в хорошем соответствии с результатами спектроскопических исследований.

Т а б л и ц а 5

**Межатомные расстояния в координационных полиэдрах
в $Ba_2In_2O_5$**

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Полиэдр BaO_{12}			
Ba – O(1)	2.880(8)	Ba – O(2)	2.789(3)
Ba – O(1)	2.884(2)	Ba – O(2)	3.525(1)
Ba – O(1)	2.808(1)	Ba – O(2)	3.276(4)
Ba – O(1)	2.784(4)	Ba – O(3)	2.536(8)
		<i>Среднее значение Ba – O</i>	2.935

О к о н ч а н и е т а б л . 5

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Полиэдр InO_6			
$\text{In}(1) - \text{O}(1)$	1.846(0)	$\text{O}(1) - \text{O}(1)$	2.991(8)
$\text{In}(1) - \text{O}(1)$	2.423(4)	$\text{O}(1) - \text{O}(1)$	3.321(0)
$\text{In}(1) - \text{O}(2)$	2.415(1)	$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.370(9)
<i>Среднее</i>	2.228	$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.244(2)
<i>значение $\text{In}(1) - \text{O}$</i>		$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.148(2)
		$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.070(3)
Полиэдр InO_4			
$\text{In}(2) - \text{O}(2)$	1.929(5)	$\text{O}(2) - \text{O}(2)$	3.622(5)
$\text{In}(2) - \text{O}(3)$	2.187(7)	$\text{O}(2) - \text{O}(3)$	3.288(4)
$\text{In}(2) - \text{O}(3)$	2.369(9)	$\text{O}(2) - \text{O}(3)$	3.300(1)
<i>Среднее</i>	2.162	$\text{O}(3) - \text{O}(3)$	3.445(1)
<i>значение $\text{In}(2) - \text{O}$</i>			

Т а б л и ц а 6

**Межатомные расстояния в координационных полиэдрах
в $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$**

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Полиэдр BaO_{12}			
$\text{Ba} - \text{O}(1)$	2.882(2)	$\text{Ba} - \text{O}(2)$	2.675(5)
$\text{Ba} - \text{O}(1)$	2.780(2)	$\text{Ba} - \text{O}(2)$	3.522(2)
$\text{Ba} - \text{O}(1)$	2.806(4)	$\text{Ba} - \text{O}(2)$	3.274(5)
$\text{Ba} - \text{O}(1)$	2.876(4)	$\text{Ba} - \text{O}(3)$	2.532(1)
		$\text{Ba} - \text{F}$	3.851(8)
		<i>Среднее</i>	3.335
		<i>значение $\text{Ba} - \text{O}$</i>	

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Полиэдр InO_6			
$\text{In}(1) - \text{O}(1)$	1.844(3)	$\text{O}(1) - \text{O}(1)$	2.990(3)
$\text{In}(1) - \text{O}(1)$	2.421(9)	$\text{O}(1) - \text{O}(1)$	2.777(3)
$\text{In}(1) - \text{O}(2)$	2.411(0)	$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.241(2)
<i>Среднее</i>	2.226	$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.064(7)
<i>значение $\text{In}(1) - \text{O}$</i>		$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.368(0)
		$\text{O}(2) - \text{O}(1)$	3.142(7)
Полиэдр InO_3F			
$\text{In}(2) - \text{O}(2)$	1.926(0)	$\text{O}(2) - \text{O}(2)$	3.6165
$\text{In}(2) - \text{O}(3)$	2.186(1)	$\text{O}(2) - \text{O}(3)$	3.2849
$\text{In}(2) - \text{F}$	2.490(1)	$\text{O}(3) - \text{F}$	3.2259
<i>Среднее</i>	2.056	$\text{O}(2) - \text{F}$	3.4734
<i>значение $\text{In}(2) - \text{O}$</i>			

С целью выявления возможных структурных изменений, обусловленных процессами взаимодействия с водой, рентгеновские исследования выполнялись также на образцах $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y \leq 0.25$), предварительно обработанных во влажной атмосфере, т. е. на гидратированных формах. Рентгенофазовый анализ показал, что гидратированные фазы относятся к тетрагональной модификации (пр. гр. $P4/mmm$) и являются производными от структуры $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Сравнение рентгенограмм безводного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и гидратированного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образцов представлено на рис. 11. Используемая запись общего состава как $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является формальной, так как не отражает реальных форм кислородно-водородных групп, но удобной для сравнения.

Таким образом, при гидратации происходит смена симметрии с орторомбической на тетрагональную. Каких-либо примесных фаз,

появление которых возможно при гидролизном разложении соединений, не обнаружено.

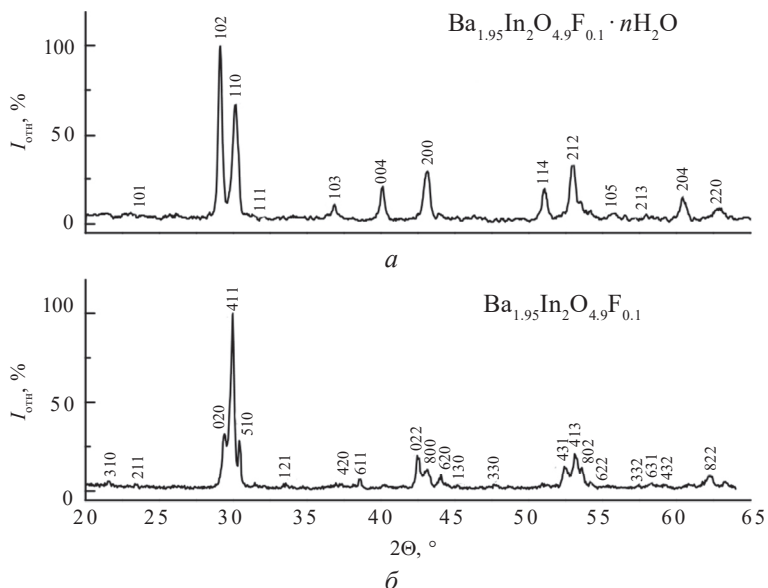


Рис. 11. Рентгенограммы безводного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ (а) и гидратированного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) образцов

Введение фтора в случае обоих твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению параметров a и b и увеличению параметра c , при этом объем элементарной ячейки уменьшается (рис. 12).

Таким образом, можно заключить, что на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ происходит формирование твердых растворов состава $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ при концентрациях фтора $x \leq 0.3$ и $y \leq 0.25$ соответственно. Все составы характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита и при гидратации претерпевают фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии на тетрагональную.

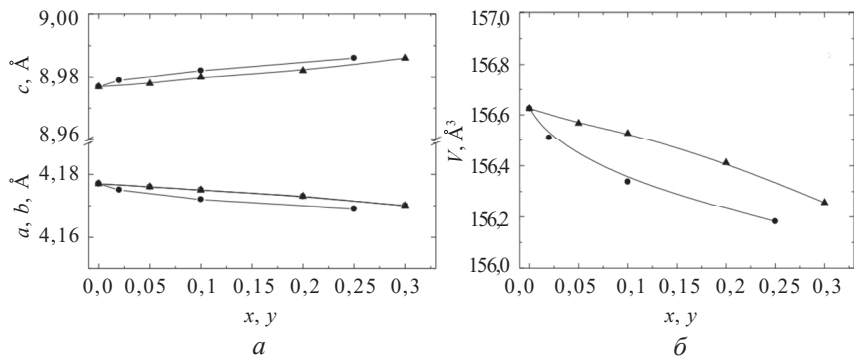


Рис. 12. Концентрационные зависимости параметров (а) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (▲) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (●)

3.1.2. Спектроскопические исследования

Результаты рентгенографических исследований дают информацию о дальнем порядке структуры соединений. Однако для получения более детальной информации о строении изучаемых веществ необходимо исследование локальной симметрии ближнего окружения, которое может быть осуществлено при помощи таких спектроскопических методов, как инфракрасная спектроскопия (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР).

Исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 50 до 600 и от 400 до 4000 см^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошкообразным образцом исследуемого соединения заполняли кюветное отделение приставки и помещали в прибор, затем проводили снятие ИК-спектра. Диффузное отражение позволяет анализировать сильно рассеивающие свет твердые вещества, а также подходит для анализа образцов, которые не предполагается модифицировать (например, порошков).

Спектры КР были сняты на спектрометре WiTec Alpha 300 AR (синий лазер, $\lambda = 488$ нм, спектральный диапазон 10–2000 см^{-1}), 10-кратное увеличение, выдержка 5 с, усреднение трех спектров.

Инфракрасная спектроскопия

В зависимости от конкретных спектроскопических задач исследования проводят в различных диапазонах волновых чисел. В данном разделе будет рассмотрена область низких частот ИК-спектров (ниже 600 см^{-1}), позволяющая идентифицировать колебания решетки.

В литературе отсутствуют данные теоретико-группового анализа для структуры браунмиллерита, что позволило бы провести однозначное отнесение полос для исследуемых нами фаз. Однако для структуры перовскита эти представления достаточно подробно описаны [54]. Поэтому интерпретация полученных нами спектров проведена как с учетом этих представлений, так и при сопоставлении с экспериментальными спектрами для браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и различных твердых растворов на его основе.

На рис. 13 представлены ИК-спектры безводного и гидратированного индата бария. Имеющиеся в литературе сведения для перовскитных и перовскитоподобных структур позволяют выделить в ИК-спектрах три группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям [55]. В области до 160 см^{-1} располагаются

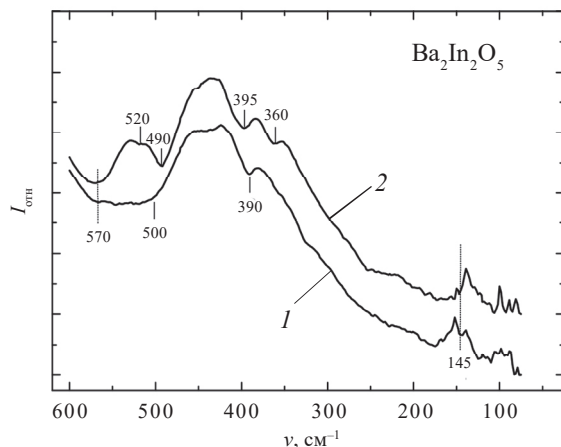


Рис. 13. ИК-спектры безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и гидратированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ (2) образцов

полосы, относящиеся к колебаниям катионной подрешетки (Ba^{2+} в октаэдрическом окружении $[\text{InO}_6]$), причем наиболее интенсивным является сигнал с частотой 145 см^{-1} . Данные полосы в спектре отделены от колебаний связей O-In-O и In-O энергетической щелью $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, что позволяет говорить о слабом взаимодействии групп друг с другом и рассматривать их в первом приближении как независимые друг от друга.

Полоса 390 см^{-1} характеризует деформационное колебание связи O-In-O , а широкая несимметричная полоса в области $500\text{--}570 \text{ см}^{-1}$ – валентное In-O . Полоса валентных колебаний In-O представляет собой две перекрывающиеся полосы с близкими частотами 570 и 500 см^{-1} , которые могут быть обусловлены наличием различных длин связи In-O как результат разного кристаллографического координационного окружения индия (тетраэдрического или октаэдрического). При гидратации происходит расщепление полос колебания, что, вероятно, обусловлено фазовым переходом при образовании $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ и изменением симметрии решетки.

На рис. 14 и 15 представлены спектры безводных образцов из областей гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$. Как видно, колебания, обусловленные Ba^{2+} -подрешеткой во фторзамещенных составах, имеют ту же частоту, что и в недопированном $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Это позволяет говорить о том, что введение фтора не оказывает влияния на колебания подрешетки Ba^{2+} , поэтому колебания в данной области малоинформативны с точки зрения наших спектроскопических задач и далее обсуждаться не будут.

Для фторзамещенных составов линия поглощения 390 см^{-1} , обусловленная деформационным колебанием связи O-In-O , характеризуется той же частотой, что и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Широкая полоса валентных колебаний связи In-O с увеличением концентрации фтора уменьшается по интенсивности и сужается, причем высокочастотная полоса дуплета не меняет своего положения, а низкочастотная смещается в более высокочастотную область и составляет 535 см^{-1} для $x = 0.30$ и $y = 0.25$. Необходимо отметить, что повышение частоты валентных колебаний связи In-O свидетельствует об уменьшении ее длины. Данный результат хорошо коррелирует

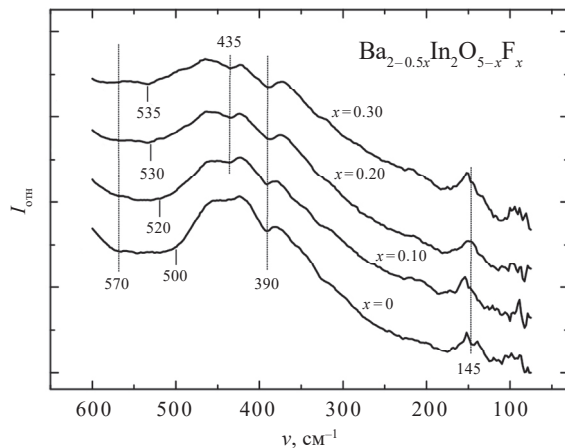


Рис. 14. ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

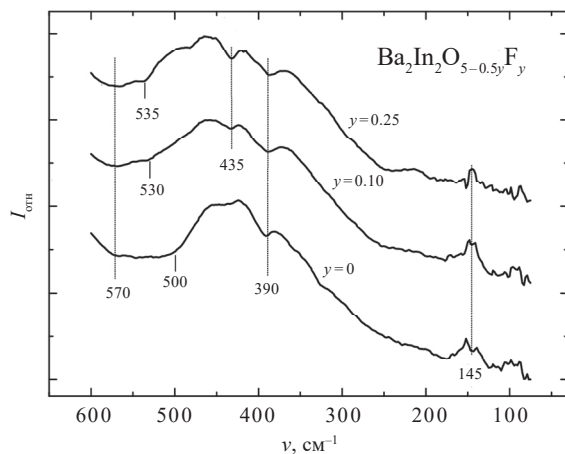


Рис. 15. ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

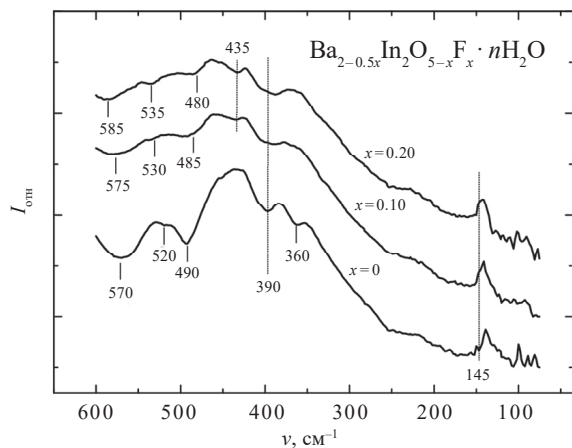
с данными рентгеноструктурного анализа, демонстрирующими уменьшение длины связи In–O для состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ относительно $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Принципиальной отличительной особенностью между спектрами недопированного индата бария и его фторзамещенных аналогов является наличие полосы поглощения 435 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации фтора. Исходя из анализа литературных данных ИК-спектров оксифторидов с перовскитоподобной структурой, появление полосы валентного колебания связи $\text{M}-\text{F}$ можно ожидать в области меньших частот по сравнению с $\nu(\text{M}-\text{O})$ [52, 53, 56–59]. Кроме того, анализ ИК-спектров оксифторидных стекол, содержащих InF_3 , показывает, что частоты валентных колебаний связи $\text{In}-\text{F}$ находятся в интервале $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ [59, 60]. Наблюдаемая в спектрах исследуемых составов полоса поглощения 435 см^{-1} лежит ниже частоты валентных колебаний связи $\text{In}-\text{O}$ (570 см^{-1}), но выше частоты деформационных колебаний $\text{O}-\text{In}-\text{O}$ (390 см^{-1}). Это дает возможность утверждать, что полоса 435 см^{-1} характеризует валентное колебание связи $\text{In}-\text{F}$. Данное обстоятельство является также косвенным подтверждением наличия фтора в структуре исследуемых фаз.

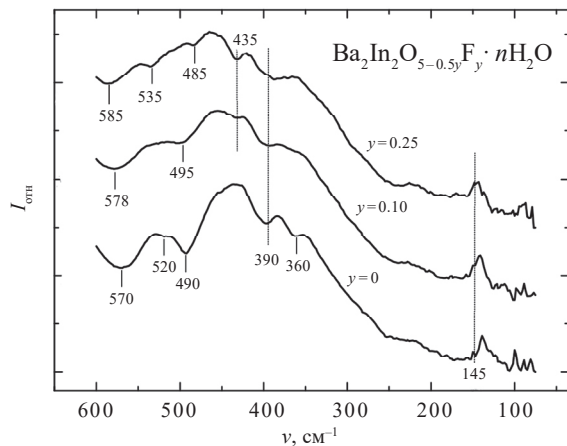
На рис. 16 представлены ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При сопоставлении спектров можно выделить общую тенденцию: с ростом концентрации фтора полосы валентных колебаний связи $\text{In}-\text{O}$ смещаются в высокочастотную область, а полосы деформационных колебаний сближаются и уже слабо разрешаются при концентрациях фтора ~ 0.2 .

При этом по мере усиления интенсивности полосы колебаний связи $\text{In}-\text{F}$ колебания каркаса $\text{In}-\text{O}$ резко уменьшаются, что не позволяет выявить каких-либо закономерностей. Важно отметить, что полоса колебания связи $\text{In}-\text{F}$ для гидратированных соединений не изменяет своего положения в сравнении с безводными образцами.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволил выделить основные колебания связей для F -замещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также проанализировать влияние дополнительного сорта ионов в анионной подрешетке. Показано, что область колебаний $\text{Ba}^{2+}-[\text{InO}_6]$ отделена от области валентных и деформационных колебаний решетки широкой энергетической щелью, что позволяет



a



б

Рис. 16. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

считать их независимыми друг от друга. Прямым следствием этого является отсутствие изменения частоты колебаний катионной под-решетки Ba^{2+} при введении фтора.

Присутствие фтора в образцах подтверждено сигналом валентных колебаний связи In–F 435 см^{-1} , интенсивность которого закономерно увеличивается с ростом концентрации допанта. Помимо этого допирование анионной подрешетки ионами F[–] оказывает влияние на область валентных колебаний связей металл–кислород. Так, низкочастотная полоса дуплета валентного колебания In–O в присутствии фтора смещается в более высокочастотную область по сравнению с частотой, характерной для данного колебания в недопированном Ba₂In₂O₅. Рост колебательных частот в ряду твердых растворов свидетельствует об увеличении упругости связи In–O и является общим эффектом влияния фтора. То есть участие фтора в координационном окружении индия приводит к уменьшению длины связи индий–кислород как результат появления более длинной связи индий–фтор.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Метод комбинационного рассеяния света (КР) активно используется в анализе и изучении строения веществ. Ввиду отсутствия в литературе неприводимого представления групп симметрии для соединений со структурой браунмиллерита анализ полученных КР-спектров проводился с использованием экспериментальных спектров, представленных в работах [61–67] для соединений на основе Ba₂In₂O₅, а также для перовскитоподобных сложных оксифторидов [68–70].

В КР-спектре безводного Ba₂In₂O₅ (рис. 17) можно выделить три группы линий. Низкочастотная область ниже 200 см^{-1} принадлежит колебаниям подрешетки щелочноземельного металла и для Ba–[InO₆] соответствует частоте 130 см^{-1} . В области средних частот расположены линии, относящиеся к деформационным колебаниям кислородного каркаса системы. Так, сигналы 325 и 295 см^{-1} ранее уже были описаны для структуры индата бария и соответствуют деформационным колебаниям связи O–In–O.

Наиболее интенсивной в спектре является линия 605 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям индиевых полиэдров. Близкорасположенная линия 530 см^{-1} малой интенсивности может быть также отнесена к этим колебаниям. Данные сигналы хорошо согла-

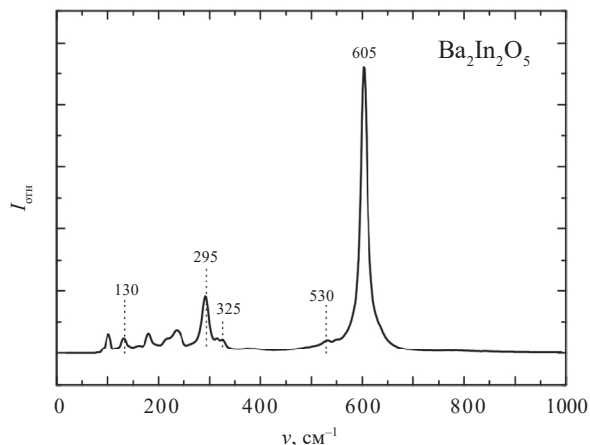


Рис. 17. КР-спектр безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

суются с ИК-спектром $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в котором наблюдается дуплет полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями связи $\text{In}-\text{O}$. Различные частоты колебаний связи $\text{In}-\text{O}$ могут быть объяснены разным кристаллографическим положением индия. Можно ожидать, что линия 605 см^{-1} , как более высокочастотная, принадлежит тетраэдрическим колебаниям, а линия 530 см^{-1} – октаэдрическим, поскольку частоты колебаний связей в тетраэдрических группировках $[\text{InO}_4]$, исходя из меньших межатомных расстояний и больших энергий связей $\text{In}-\text{O}$, должны иметь более высокие значения, чем частоты валентных колебаний связей в октаэдрах $[\text{InO}_6]$. В пользу данного утверждения свидетельствуют и результаты работы [62], где сигнал 605 см^{-1} однозначно отнесен к колебаниям связей $\text{In}-\text{O}$ тетраэдрических полиэдров $[\text{InO}_4]$.

КР-спектр гидратированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ представлен на рис. 18. Вид спектра значительно меняется по сравнению с результатами, полученными для безводного образца. Было зафиксировано исчезновение линии 605 см^{-1} , ответственной за колебания индиевых полиэдров, и увеличение интенсивности линий в области низких частот. В самом общем случае подобное поведение может быть объяснено сменой правил отбора, так как при гидратации образца

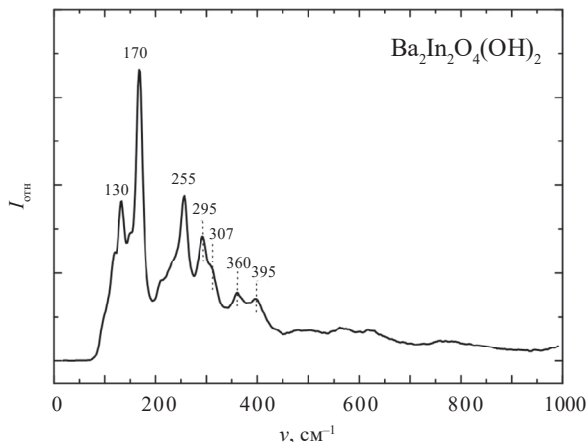


Рис. 18. КР-спектр гидратированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$

происходит переход из орторомбической симметрии в тетрагональную. Кроме того, известно, что для перовскитоподобных соединений исчезновение сигналов в области колебаний связи металл–кислород указывает на наличие центра симметрии у октаэдрического аниона $[\text{MO}_6]$ [67]. Действительно, при гидратации образца происходит смена тетраэдрического окружения ионов In^{3+} на октаэдрическое как результат заполнения структурных вакансий кислорода и появления в структуре OH -групп. Можно полагать, что образующиеся кислородные октаэдры при этом являются центросимметричными.

На рис. 19 представлены КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. Как видно, основные сигналы, характеризующие колебания катионной подрешетки Ba^{2+} (130 см^{-1}), а также деформационные (325 и 295 см^{-1}) и валентные (605 и 530 см^{-1}) колебания индиевых полиэдров, характерные для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, присутствуют и в спектрах оксифторидов.

Принципиальной особенностью спектров $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ является наличие дополнительных сигналов 400 и 830 см^{-1} . При этом пик 400 см^{-1} может быть отнесен к колебанию связи In-F , колебание которой в ИК-спектрах наблюдается при частоте 435 см^{-1} . Появление высокочастотного пика 830 см^{-1} может быть обусловлено только

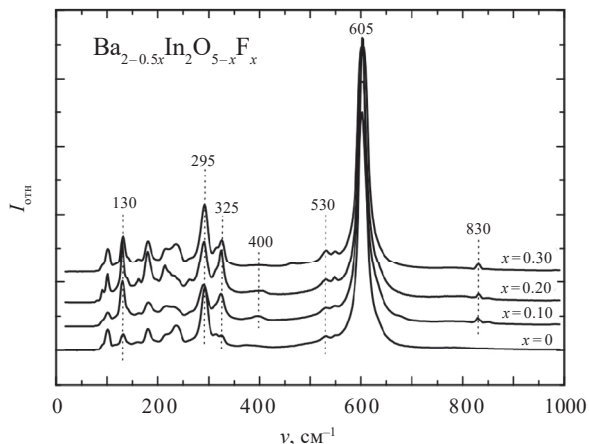


Рис. 19. КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

колебаниями связи In–O. При этом возникновение подобных высокочастотных колебаний в литературе обычно связывается с появлением в структуре коротких связей металл–кислород. Можно полагать, что участие фтора в координационном окружении индия приводит к появлению более короткой связи In–O. То есть полученные результаты находятся в соответствии с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, также показавшими укорочение связи In–O при введении фтора.

Гидратация фторзамещенных фаз приводит к существенному изменению вида их КР-спектров (рис. 20). Как и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, в спектрах наблюдается резкое увеличение интенсивности сигналов в области низких частот. При этом пики, характеризующие колебания индиевых полиэдров и отсутствовавшие для недопированного состава, напротив, присутствуют у F-замещенных фаз. Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что при гидратации фторзамещенных составов полного заполнения вакансий кислорода не происходит. Это означает, что в структуре присутствуют тетраэдрические полиэдры индия, соответственно колебаниям связей в тетраэдрических группировках может быть приписана частота 620 см^{-1} . Ее сдвиг в высокочастотную область свидетельствует об уменьшении длины связи In–O при гидратации.

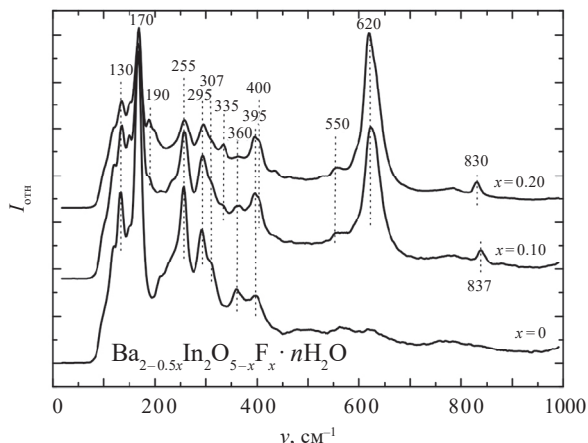


Рис. 20. КР-спектры гидратированных образцов
 $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, анализ ИК- и КР-спектров позволил получить данные о локальной структуре исследуемых соединений.

Наличие двух сигналов в области валентных колебаний связи In–O как в ИК-, так и в КР-спектрах подтверждает нахождение атомов индия в разных кристаллографических позициях.

При этом введение фтора в анионную подрешетку приводит к сдвигу валентных колебаний связи In–O в область более высоких частот, что свидетельствует об уменьшении длины данной связи. Полоса 435 см^{-1} и соответствующий ему пик 400 см^{-1} в спектре в ИК-спектре являются убедительным доказательством присутствия связи In–F в полученных фторзамещенных составах.

Необходимо отметить, что гидратация исследуемых образцов не оказывает влияния на положение сигнала, ответственного за колебание связи In–F.

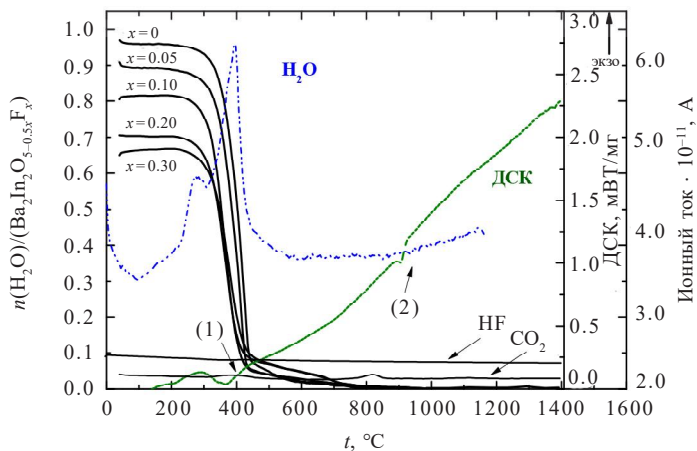
3.2. Процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп во фторзамещенных сложных оксидах

3.2.1. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования

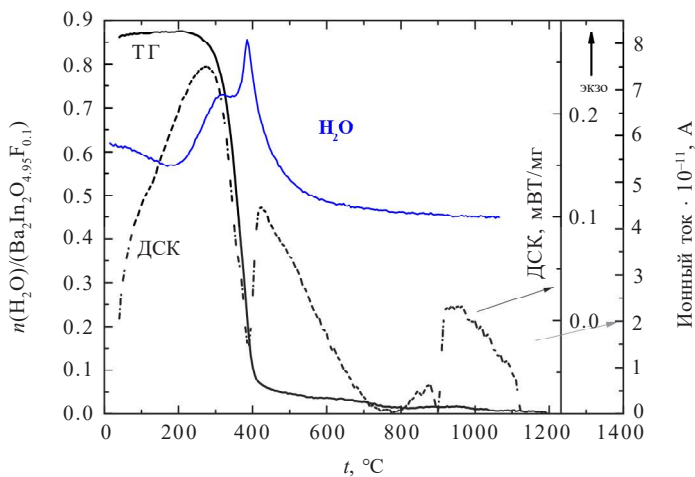
Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из газовой фазы, что приводит к образованию протонных дефектов. Присутствие в исследуемом веществе кислородно-водородных групп может быть обнаружено с использованием метода синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. По убыли массы вещества при его нагревании можно оценить количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида (при условии, что никаких других летучих веществ не выделяется). Предполагая возможность заполнения кислородных вакансий кислородом, пришедшим от молекулы воды (уравнение (2)), можно ожидать, что фаза определенного состава будет характеризоваться некоторым максимальным водопоглощением, которое далее по тексту будем называть теоретическим пределом гидратации.

Предварительно гидратированные образцы исследовали на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ- и ДСК-измерения. Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1000 °С в атмосфере Ar. Скорость изменения температуры составляла 10 °С/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos.

На рис. 21 представлены результаты термогравиметрических исследований гидратированных образцов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x \cdot nH_2O$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y \cdot nH_2O$. Данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества. Для составов $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.10} \cdot nH_2O$ ($x = 0.1$) и $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.10} \cdot nH_2O$ ($y = 0.1$) совместно с ТГ-кривой показаны результаты ДСК и масс-спектрометрии.



a



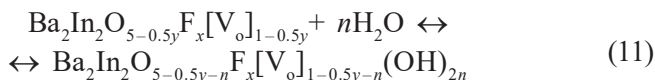
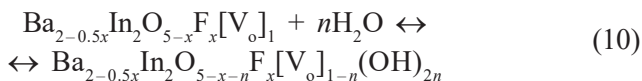
б

Рис. 21. Данные термогравиметрических измерений для гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 300–500 °С, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено именно выходом H₂O. При дальнейшем нагревании происходит незначительное уменьшение массы вплоть до 800 °С. Общий масс-спектрометрический спектр выделения воды представлен двумя эффектами, различающимися по интенсивности, их положение совпадает с основным эффектом потери массы. Основываясь на данных ИК-спектроскопии, можно говорить о присутствии в структуре гидратированных составов энергетически неэквивалентных ОН-групп, характеризующихся различным кристаллохимическим положением и различной термической стойкостью. Необходимо отметить, что процессы гидратации-дегидратации являются обратимыми, и при термоциклировании во влажной атмосфере все исследуемые образцы полностью восстанавливают исходное значение массы.

По данным ДСК, наблюдаемая потеря массы сопровождается эндоэффектом (пик (1) на кривой ДСК, рис. 21). Выделения других возможных летучих веществ (CO₂, HF, F₂) не было обнаружено. Пик (2) на кривой ДСК обусловлен переходом структуры от ромбической к тетрагональной и соответствует переходу порядок-беспорядок, аналогичному для Ba₂In₂O₅. Данный факт подтверждают результаты высокотемпературной рентгенографии, которые показывают, что при температуре выше 910 °С образец находится в ромбической модификации.

Как видно из рис. 21, вода полностью удаляется из образцов при 1000 °С, что позволяет рассчитать для них степени гидратации по убыли массы. Полученные результаты дают возможность оценить, все ли кислородные вакансии в структуре сложного оксида способны к взаимодействию с молекулами воды. Реакция заполнения вакансий кислорода в атмосфере паров воды может быть представлена следующим образом:

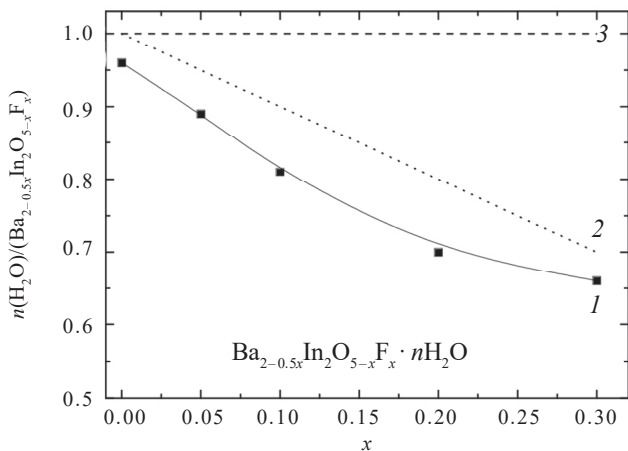


С точки зрения квазихимического подхода процесс взаимодействия сложного оксида с парами воды может быть описан уравнением (2). При полном заполнении вакансий достигается теоретический предел гидратации. Для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x[V_o]_1$ он составляет 1 моль H_2O , т. е. совпадает с концентрацией вакансий кислорода. Для твердых растворов $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y[V_o]_{1-y}$ концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации допанта, теоретический предел гидратации определяется как $(1 - 0.5y)$ моль H_2O .

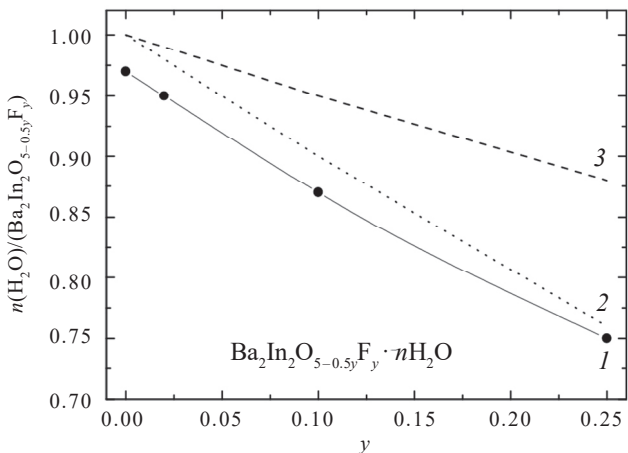
Теоретический предел гидратации (кривая 3) сопоставлен на рис. 22 с экспериментальными значениями степеней гидратации (кривая 1). Как видно, для всех исследуемых фтор-замещенных образцов он не достигается. Причем при увеличении содержания F^- наблюдается постепенное снижение степени гидратации вплоть до 0.65 моль для $Ba_{1.85}In_2O_{4.7}F_{0.30}$ и до 0.75 моль для $Ba_2In_2O_{4.88}F_{0.25}$.

Гидратация как процесс может быть рассмотрена не только с квазихимической точки зрения, т. е. как встраивание кислорода от молекулы воды на место вакансии кислорода, но и с позиций кристаллохимии. Как известно, для сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки процесс гидратации сопровождается трансформацией координационно ненасыщенных полиэдров (тетраэдров) в октаэдры, поэтому он обусловлен как устойчивостью полиэдров, так и наличием достаточного межтетраэдрического пространства, возможного для расположения дополнительных атомов O^{2-} (или OH^- -групп). Координационная формула индата бария может быть представлена в виде $Ba_2^{VIII+I}In^{VI}In^{IV}O_5$, где в верхних индексах располагаются координационные числа [71], соответственно данная структура характеризуется равным количеством тетраэдров и октаэдров. Способность фазы к гидратации обеспечивается легкой трансформацией тетраэдров $[InO_4]$ в октаэдры, т. е. появлением структурных единиц типа $[InO_4(OH)_2]$ соответственно с образованием $Ba_2InO_4(OH)_2$.

Для фторзамещенных фаз на основе индата бария возникает вопрос о месте локализации фтора в структуре. Если бы фтор принимал участие в октаэдрической координации индия, то число тетра-



a



б

Рис. 22. Концентрационные зависимости степени гидратации твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б):

- 1 – экспериментальная; 2 – рассчитанная с учетом смешанного координационного окружения индия;
3 – рассчитанная с учетом полного заполнения вакансий кислорода в структуре твердых растворов

эдров $[\text{InO}_4]$ должно было бы оставаться таким же, как и в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Соответственно экспериментальные значения степеней гидратации должны были быть близки к теоретическому пределу, равному 1 моль H_2O . Однако в нашем случае этого не происходит. Поэтому можно предположить, что фтор участвует в тетраэдрической координации, при этом тетраэдры $[\text{InO}_3\text{F}]$ в процессе гидратации в октаэдры не трансформируются. Необходимо отметить, что наличие в структуре фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ тетраэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$ было подтверждено рентгенографическими и спектроскопическими методами.

Тот факт, что присутствие фтора в структуре приводит к снижению степени гидратации, может быть объяснен с разных точек зрения. В рамках кристаллохимического подхода гидратация обусловливается возможностью трансформации координационно ненасыщенных полиэдров в октаэдры. Данный процесс требует достаточного пространства между полиэдрами. Расчеты свободного объема элементарной ячейки для фторзамещенных образцов показали, что для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, для которых увеличение концентрации допанта сопровождается ростом концентрации вакансий бария в катионной подрешетке, происходит увеличение свободного объема с ростом концентрации фтора. Для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, напротив, происходит уменьшение свободного объема, что может быть объяснено уменьшением концентрации вакансий кислорода. То есть геометрический фактор в данном случае не является определяющим.

С квазихимической точки зрения появление положительного дефекта типа F_{O}^{\bullet} , вероятно, приводит к возникновению сил взаимного отталкивания между ним и протонами (в виде дефекта $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$) и, как следствие, к невозможности трансформации фторсодержащих тетраэдров в октаэдры при гидратации. Это же обстоятельство, вероятно, объясняет отсутствие локализации протона на фторе, что будет показано далее. Очевидно, что уменьшение степени гидратации с ростом концентрации фтора наиболее убедительно объясняется в рамках квазихимического подхода.

Исходя из того что индий, находящийся в тетраэдрической координации, имеет смешанное окружение $[\text{InO}_4]_{1-x}[\text{InO}_3\text{F}]_x$ в $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $[\text{InO}_4]_{1-1.5y}[\text{InO}_3\text{F}]_y$ в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, мы можем рассчитать число индиевых тетраэдров, в образовании которых фтор не принимает участия. Для составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, в которых концентрация вакансий кислорода остается постоянной $[\text{V}_\text{o}]_1$, оно будет определяться как $(1 - x)$, где x – индекс в формуле твердого раствора. Для составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, в которых концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации допанта $[\text{V}_\text{o}]_{1-0.5y}$, оно может быть выражено как $(1 - 0.5y - y)$, т. е. как $(1 - 1.5y)$. Соответственно степени гидратации образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ будут равны числу тетраэдров $[\text{InO}_4]_{1-x}$ и $[\text{InO}_4]_{1-1.5y}$, способных к трансформации в октаэдры. Как видно из рис. 22, рассчитанные таким образом значения степеней гидратации (кривая 2) коррелируют с экспериментальными данными (кривая 1). То есть представленные выше рассуждения позволяют адекватно описать экспериментально полученные значения.

Таким образом, в ходе термогравиметрических исследований было показано, что фторзамещенные составы на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. Однако при этом теоретический предел гидратации не достигается, а с увеличением концентрации фтора уменьшается степень гидратации. Наиболее вероятной причиной этого можно считать появление в структуре фторзамещенных фаз нового типа тетраэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$, недоступных для внедрения воды. При этом увеличение концентрации фтора обуславливает рост концентрации данных полиэдров и соответственное снижение степени гидратации.

3.2.2. Формы кислородно-водородных групп

Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать кислородно-водородные группы в сложных соединениях. В структуре сложных оксидов вода может присутствовать в виде гидроксид-ионов OH^- , ионов гидроксония H_3O^+ и непосредственно H_2O . Изолированная молекула H_2O имеет три основных нормальных колебания, которым соответствуют частоты 1595 см^{-1} (деформационное колебание δ), 3654 (симметричное валентное колебание ν_s) и 3756

(асимметричное валентное колебание ν_{as}). В интервале 2100–2300 см^{-1} может присутствовать слабое поглощение, обусловленное составным тоном – суммарной комбинацией валентных и деформационных колебаний молекул воды.

Для иона гидроксония H_3O^+ в области деформационных колебаний наблюдается довольно узкая и интенсивная полоса вблизи 1700 см^{-1} , частота ее колеблется в пределах 1670–1750 см^{-1} . Другое деформационное колебание расположено вблизи 1150 см^{-1} (небольшая интенсивность), возможно наложение других полос. Полосы валентных колебаний, обнаруживаемые в интервале 3400–2700 см^{-1} , отличаются очень большой шириной.

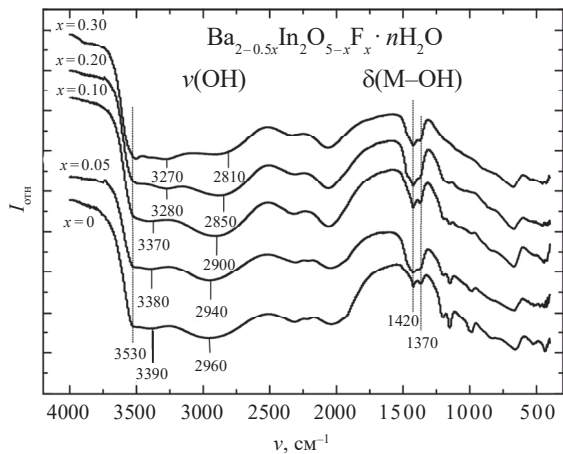
Валентные колебания гидроксогруппы ОН лежат в интервале частот 3700–3650 см^{-1} , а деформационные – ниже 1500 см^{-1} [72].

Вследствие того что в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных типов кислородно-водородных групп, анализ, как правило, осуществляется с использованием деформационных колебаний.

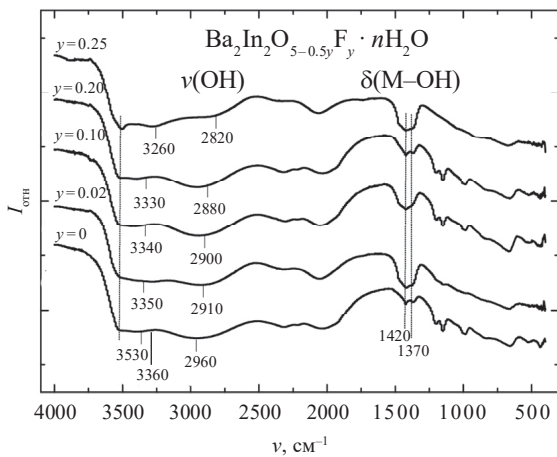
На рис. 23 показаны спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в высокочастотной области.

Для всех рассматриваемых фаз в спектрах регистрируется широкая полоса в области 2800–3550 см^{-1} , что говорит о присутствии кислородно-водородных групп. Отсутствие полос в области деформационных колебаний ~ 1600 и ~ 1700 см^{-1} доказывает, что в структуре сложных оксидов нет молекул воды и ионов гидроксония. В данной области фиксируются две пары близкорасположенных полос с частотами 1370 и 1420 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям М–ОН-групп. Поэтому широкая полоса валентных колебаний (2800–3550 см^{-1}) может быть отнесена к колебаниям ОН-групп.

В спектрах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и фторзамещенных составов на его основе в области $\nu(\text{OH})$ можно выделить три компонента как результат присутствия ОН-групп с различным набором силовых постоянных. Такая неоднородность обусловлена наличием ОН-групп с различным кристаллографическим положением и соответственно



a



б

Рис. 23. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в области высоких частот

с разной степенью их участия в водородных связях [73]. Как известно, результатом образования водородных связей для области валентных колебаний является смещение характеристических частот в сторону более низких значений. Чем меньше расстояние между атомом кислорода OH^- -групп и возмущающим атомом кислорода, тем меньше силовая постоянная самой O-H -связи и тем больше смещение сигнала в сторону низких частот.

Возвращаясь к анализу валентных колебаний O-H -связей (рис. 23), можно выделить, что основной максимум широкой полосы проявляется около 2960 см^{-1} . Это указывает на то, что некоторое количество OH^- -групп характеризуется наибольшей длиной O-H -связи и участвует в сильных водородных связях. То есть близкое расположение протона к соседнему атому кислорода ($\text{O-H}\dots\text{O}$) приводит к возникновению сильных водородных связей. Нечетко выраженный максимум (3530 см^{-1}), проявляющийся как высокочастотное плечо основной полосы, соответствует колебаниям относительно изолированных OH^- -групп.

С увеличением концентрации допанта и соответственно с уменьшением предельной степени гидратации происходит перераспределение интенсивности полос (т. е. концентрации OH^- -групп). Как видно из рис. 23, при увеличении концентрации фтора на фоне общего уменьшения интенсивности широкой полосы $\nu(\text{OH})$ низкочастотная полоса ($\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) становится слабее, как результат уменьшения числа гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Низкочастотный сигнал ИК-спектра обусловлен появлением в экваториальной плоскости гидроксогрупп вследствие трансформации полиэдров $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_4] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{InO}_4]-(\text{OH})_3-[\text{InO}_4]$. Присутствие фтора приводит к появлению фторсодержащих полиэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$, недоступных для внедрения воды, и структурных фрагментов $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_3\text{F}]$. Следовательно, уменьшается доля полиэдров $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_4]$, в экваториальной плоскости которых располагаются OH^- -группы, осложненные водородными связями и сигнал низкочастотной полосы $\nu(\text{OH})$ в спектре уменьшается.

Высокочастотная полоса (3530 см^{-1}), наоборот, усиливается, что свидетельствует о росте концентрации свободных OH^- -групп. При этом меняется положение полос: наблюдается смещение полос 3390 и 2960 см^{-1} в сторону более низких частот. То есть присутствие фтора в структуре сложного оксида не приводит к изменению форм кислородно-водородных групп, однако способствует при этом образованию более прочных водородных связей.

Необходимо отметить, что характер изменения ИК-спектров при увеличении концентрации фтора соответствует типичному поведению недопированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ при дегидратации [74]: при уменьшении степени гидратации в первую очередь уменьшается число OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Следует обратить внимание, что не обнаружено полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора. Исходя из анализа литературы [75, 76], колебанию связи $\text{H}-\text{F}$ в области валентных колебаний соответствует широкая асимметричная полоса в области $1530\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, а в области деформационных – узкая полоса в интервале $1150\text{--}1190\text{ см}^{-1}$. Однако в исследуемых спектрах данные аналитические сигналы отсутствуют. Кроме того, колебанию связи $\text{H}-\text{F}$ в области высоких частот соответствует полоса $\sim 4000\text{ см}^{-1}$ [77]. На рис. 24 представлены ИК-спектры составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале частот $3900\text{--}8000\text{ см}^{-1}$. Для обоих спектров присутствует полоса с частотой $\sim 4270\text{ см}^{-1}$, которая соответствует обертонам фундаментальных колебаний связи $\text{M}-\text{OH}$ [78]. Полосы, описывающей колебания $\text{F}-\text{H}$ -связи, не наблюдается, следовательно, локализация протонов происходит на атоме кислорода.

Отсутствие локализации протона на фторе может быть объяснено тем, что модуль эффективного заряда кислорода больше эффективного заряда фтора, что предполагает большую вероятность локализации положительно заряженного протона на кислороде, а не на фторе.

Таким образом, можно сказать, что протоны предпочтительно локализуются на атомах кислорода, образуя неравноценные OH^- -груп-

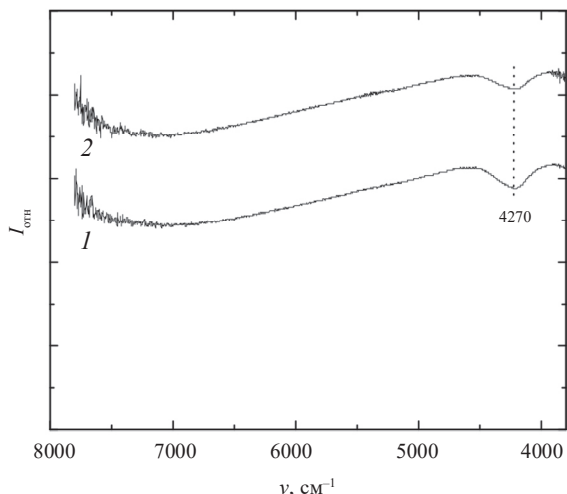


Рис. 24. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) в интервале частот $3900\text{--}8000\text{ см}^{-1}$

пы. Присутствие OH^- -групп с разной прочностью $\text{O}\text{--}\text{H}$ -связи обусловлено их различным кристаллографическим положением, что предполагает различное участие в водородных связях.

3.3. Транспортные свойства фторзамещенных сложных оксидов

3.3.1. Температурные зависимости электропроводности

Электропроводность образцов была исследована методом электрохимического импеданса. Измерения проводили двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Z-1000P (Elins) в частотном интервале $1\text{ Гц--}1\text{ МГц}$ при температурах $200\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость изменения температуры составляла $2\text{ }^\circ\text{C/мин}$. Относительная погрешность измерения составляющих импеданса – в среднем $0.3\text{--}0.5\%$ (в зависимости от величин измеряемого импеданса и рабочей частоты).

Расчет удельной электропроводности осуществляли в соответствии с формулой

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}. \quad (12)$$

В логарифмическом виде

$$\lg \sigma = \lg \left(\frac{h}{S} \right) - \lg R, \quad (13)$$

где σ – общая удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); h – высота образца (см); S – площадь поверхности образца (см^2); R – сопротивление образца (Ом).

Значения сопротивления определялись либо из анализа спектров импеданса, либо при непосредственном измерении на частоте 1 кГц.

Измерение электропроводности проводили в атмосферах с различной влажностью. Парциальное давление паров воды задавали следующим образом:

– циркуляцией воздуха, последовательно пропущенного через 30 % раствор NaOH (осуществляется очистка от CO_2 для предотвращения карбонизации керамики) и насыщенный раствор KBr – *влажная атмосфера* ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм);

– циркуляцией воздуха, пропущенного через реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь (для улавливания CO_2), гранулированный хлорид кальция CaCl_2 и порошок оксида фосфора P_2O_5 – *сухая атмосфера* ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм).

Значения $p\text{H}_2\text{O}$ фиксировали с помощью измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Как было показано ранее, фторзамещенные твердые растворы $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ способны к диссоциативному поглощению воды и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость. Поэтому исследования электрических свойств данных соединений проведены в атмосферах с контролируемой влажностью.

На рис. 25 приведены типичные годографы импеданса для состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ в атмосферах различной влажности при 500 °С.

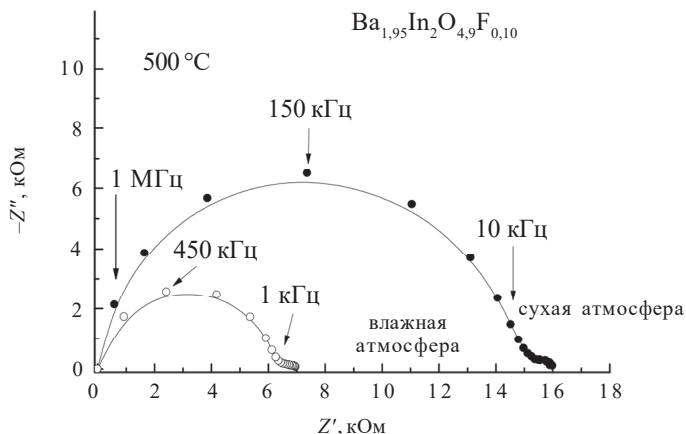


Рис. 25. Годографы импеданса для $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ в атмосферах различной влажности

Видно, что спектр состоит из двух полуокружностей: первая лежит в области основных частот, вторая (небольшая) – в низкочастотной области. При этом первая полуокружность отвечает объемной составляющей проводимости, о чем свидетельствуют малые значения емкости $C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф, а вторая – проводимости границ зерен ($C_{гз} \sim 10^{-9}$ Ф). Для расчетов использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс.

Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ в атмосферах различной влажности в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ представлены на рис. 26, 27. Видно, что при температуре ~ 910 °C происходит скачкообразное увеличение проводимости. Напомним, что, согласно литературным данным, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характеризуется наличием структурного перехода «порядок–беспорядок»: при температуре 925 °C происходит изменение симметрии структуры с орторомбической с упорядоченным расположением вакансий кислорода на тетрагональную, в которой кислородные вакансии частично разупорядочиваются.

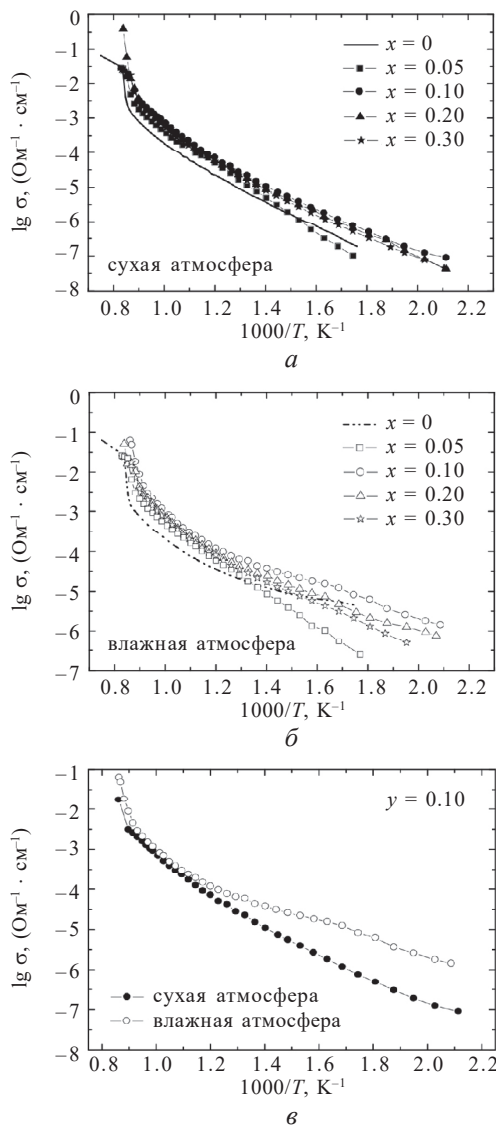


Рис. 26. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_{2-5-x}\text{F}_x$ в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухой (а) и влажной атмосферах (б), а также для $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_{2.49}\text{F}_{0.10}$ (в) (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная)

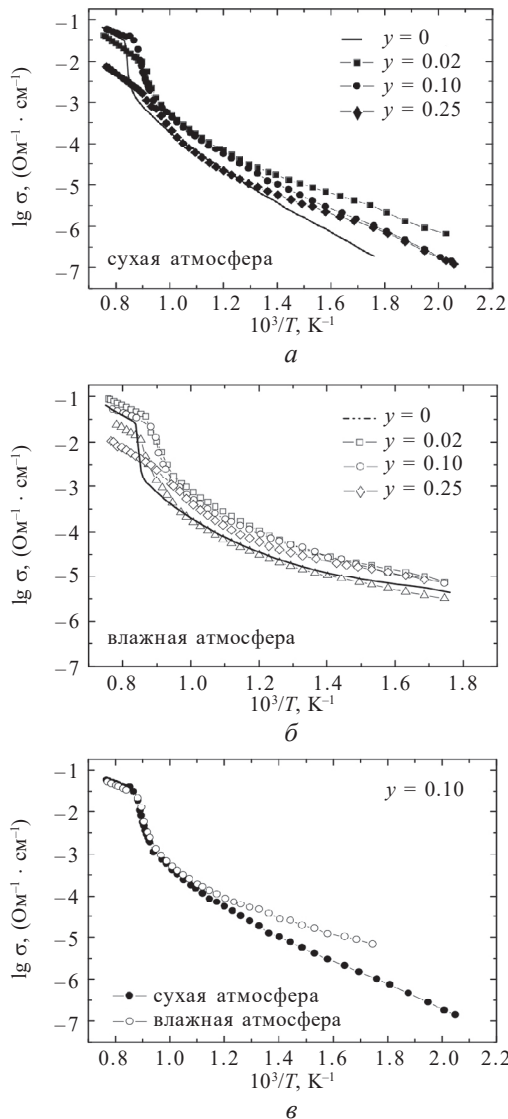


Рис. 27. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухой (а) и влажной атмосферах (б), а также для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (в) (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная)

Результаты электрических измерений показывают, что для всех фторзамещенных составов характерен схожий фазовый переход, а его температура смещается в область более низких значений (до $\sim 830^\circ\text{C}$ при $x, y = 0.1$). Для состава $y = 0.25$ фазовый переход становится размытым. Данный фазовый переход «порядок-беспорядок» проявляется в виде эндоэффекта ДСК-сигнала, что представлено на рис. 28. Как видно, для недопированного индата бария температура эффекта соответствует 910°C , а для фторзамещенного образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ она смещается к 830°C . Таким образом, можно говорить, что наблюдается корреляция температур эффекта ДСК и электропроводности. Необходимо отметить, что наличие фазового перехода «порядок-беспорядок» для фторзамещенных образцов также подтверждено высокотемпературными рентгеновскими исследованиями.

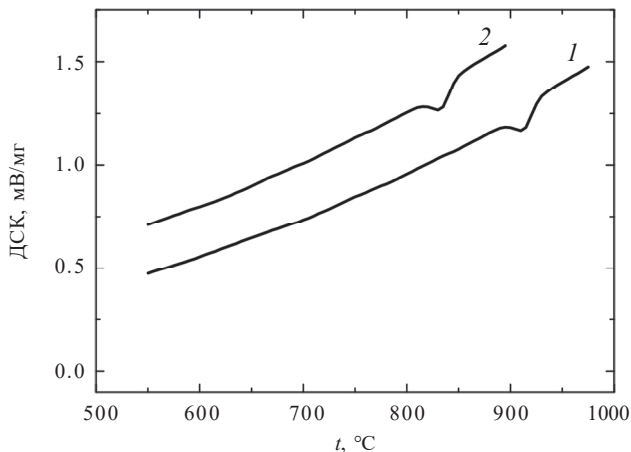


Рис. 28. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (2)

Влияние влажности на величину общей электропроводности начинает проявляться при температурах ниже 600°C , а при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ различие составляет ~ 1 порядок величины. Чувствительность электропроводности к присутствию паров воды в газовой фазе свидетельствует о появлении протонного вклада проводимости.

На рис. 29, 30 представлены концентрационные зависимости общей проводимости для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$.

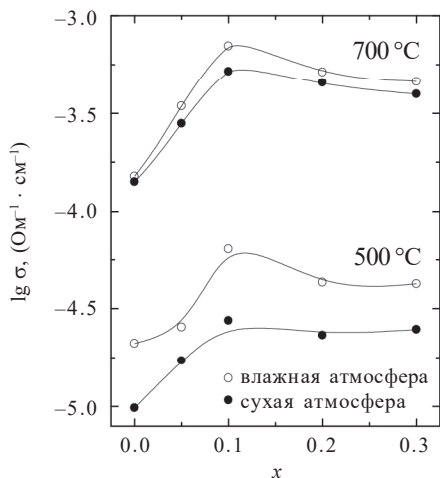


Рис. 29. Концентрационные зависимости общей проводимости твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ в сухой и влажной атмосфере

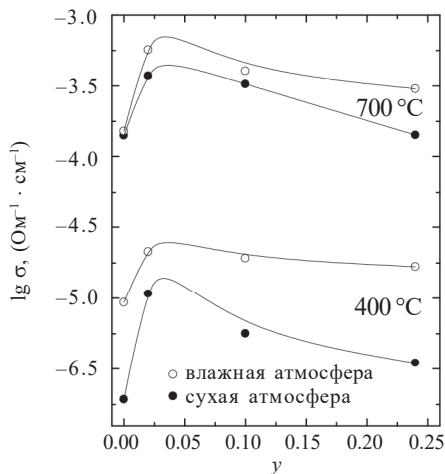


Рис. 30. Концентрационные зависимости общей проводимости твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ в сухой и влажной атмосфере

Видно, что значения проводимости проходят через максимум при $x = 0.10$ и $y = 0.02$ как в сухой, так и во влажной атмосфере. Дальнейший рост концентрации допанта приводит к некоторому уменьшению электропроводности. Для корректного обсуждения концентрационных зависимостей важно знать вклад парциальных зависимостей электропроводности, поэтому их анализ будет представлен далее.

3.3.2. Числа переноса и парциальные проводимости

Исследования зависимости общей электропроводности от *парциального давления кислорода* ($pO_2 = 0.21-10^{-20}$ атм) осуществлялись в температурном интервале 500–1000 °С в атмосферах различной влажности.

Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода 0.21–10⁻²⁰ атм. В ходе эксперимента температуру печи задавали терморегулятором «Варта» ТП703 (погрешность не превышает ±2 °С). Давление кислорода задавали и контролировали с помощью «кислородного насоса» и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твердого электролита на основе ZrO₂.

ЭДС измеряли при помощи цифрового вольтметра В7–40/3. Измерения проводили с интервалом 20–40 мВ. В качестве электрода сравнения использовали воздушный электрод, значения парциального давления кислорода рассчитывали по формуле

$$\lg pO_2 = -0.68 - \frac{20.159}{T} \cdot E(\text{мм}). \quad (14)$$

О достижении равновесия в системе «образец – газовая фаза» при $T = \text{const}$ и $pO_2 = \text{const}$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления.

Определение чисел переноса проводилось методом ЭДС. Данный метод основан на измерении ЭДС гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества. Если электролит является смешанным кислородно-ионным и протонным проводником, то при градиенте кислорода

и паров воды между электродами ЭДС концентрационной ячейки составляет

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{t_{\text{ион}}} d \ln p\text{O}_2 - \frac{RT}{2F} \int_{t_{(\text{H})}} d \ln p\text{H}_2\text{O}, \quad (15)$$

где $t_{\text{ион}}$ – суммарное число переноса всех ионов; $t_{(\text{H})}$ – кажущееся число переноса протонов, которое в общем виде может быть представлено так:

$$t_{(\text{H})} = t_{\text{H}^+} + t_{\text{H}_3\text{O}^+} - t_{\text{OH}^-}. \quad (16)$$

Если градиент на электродах небольшой, то по теореме о среднем значении подынтегральной функции уравнение (15) может быть преобразовано к виду

$$E = \frac{RT}{4F} \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{p\text{O}_2''}{p\text{O}_2'} - \frac{RT}{2F} \bar{t}_{\text{H}} \ln \frac{p\text{H}_2\text{O}''}{p\text{H}_2\text{O}'}. \quad (17)$$

При условии равенства давления паров воды на обоих электродах $p\text{H}_2\text{O}'' = p\text{H}_2\text{O}'$ второе слагаемое в уравнении (17) исчезает, что позволяет определить среднее значение суммарного числа переноса ионов, $\bar{t}_{\text{ион}}$.

В случае равенства активностей кислорода $p\text{O}_2'' = p\text{O}_2'$ ЭДС концентрационной ячейки становится равной выражению

$$E = -\frac{RT}{2F} \bar{t}_{(\text{H})} \ln \frac{p\text{H}_2\text{O}''}{p\text{H}_2\text{O}'}, \quad (18)$$

откуда при известных значениях активностей паров воды можно рассчитать среднее значение кажущегося числа переноса протонов, t_{H^+} .

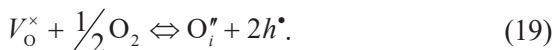
Методом ЭДС были определены средние значения чисел переноса. Далее при обсуждении результатов это указываться не будет.

Измерения чисел переноса проводили при реализации пароводяной концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами. Для задания градиента активностей паров воды использовали атмосферный воздух, пропущенный через водный раствор нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (подавали в наружное пространство)

и насыщенный растров бромида калия KBr (подавали во внутреннее пространство). Поток газов регулировали с помощью ротаметров. Парциальные давления паров воды над солями нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и бромида калия KBr составили $9.6 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ атм соответственно. Контроль за влажностью осуществлялся с помощью датчика влажности ИВГ-1 МК-С.

После установления равновесия в ячейке проводились измерения ЭДС. Значения фиксировали с помощью дифференциального вольтметра В7-38. Для исключения «паразитных» ЭДС, возникающих в ячейке и не зависящих от градиентов и $p\text{H}_2\text{O}$, проводили предварительные измерения в условиях $p\text{H}_2\text{O}' = p\text{H}_2\text{O}''$, значения которых учитывали при дальнейших расчетах. Общая относительная погрешность измерения чисел переноса составляла 15–20 %.

На рис. 31 в качестве примера представлены изотермы проводимости для составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ с малыми ($x = 0.05$) и большими ($x = 0.20$) концентрациями фтора, а также для состава из области гомогенности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ с $y = 0.10$. Как видно, независимо от количества введенного допанта для исследуемых составов сохраняются тенденции, характерные для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Так, в *сухой атмосфере* при температуре ниже 700°C в области парциальных давлений кислорода $p\text{O}_2 > 10^4$ атм кривые имеют положительный наклон, характеризующий вклад электронной проводимости *p*-типа. Процесс образования дырочных носителей при $p\text{O}_2 > 10^4$ атм для структурно-разупорядоченных соединений обычно описывают следующим уравнением:



В области парциальных давлений кислорода $p\text{O}_2 < 10^4$ атм наблюдается плато $p\text{O}_2$ -независимости, которое является проявлением доминирующей ионной проводимости. При температуре выше 750°C проводимость не зависит от парциального давления кислорода во всем исследуемом интервале, что свидетельствует о доминирующем ионном типе проводимости в широком интервале $p\text{O}_2$.

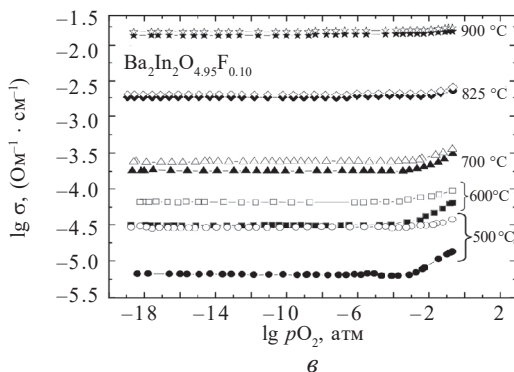
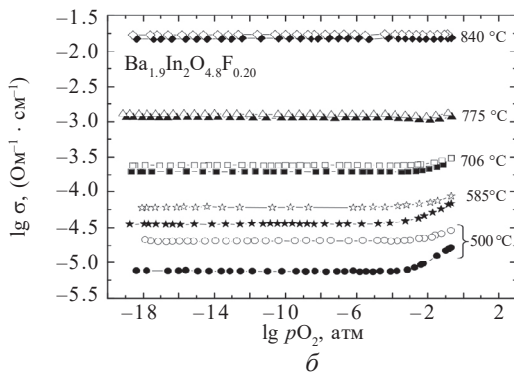
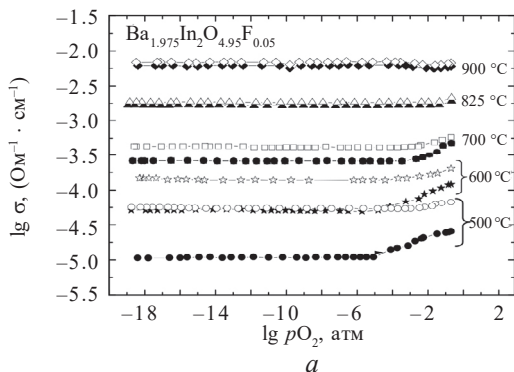
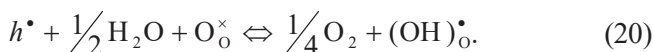


Рис. 31. Зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для составов $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ (а), $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.20}$ (б) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (в) в атмосфере сухого (закрытые знаки) и влажного (открытые знаки) воздуха

Во *влажной атмосфере* наиболее значимое увеличение проводимости наблюдается в области плато, что объясняется появлением нового типа носителя заряда – протонов и может быть описано уравнением (2).

В области высоких pO_2 в результате взаимодействия оксида с молекулами воды согласно уравнению (20) концентрация дырок h^\bullet уменьшается, одновременно с этим увеличивается концентрация протонов, обладающих меньшей подвижностью. Это обуславливает менее значимые эффекты увеличения общей электропроводности во влажной атмосфере относительно сухой.



Исходя из того что область независимости проводимости от pO_2 отражает ионный характер проводимости, для расчета парциальных вкладов проводимостей в широком интервале pO_2 общую проводимость аппроксимировали уравнением вида ($T = \text{const}$).

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{ион}} = K \cdot pO_2^{1/4} + \sigma_{\text{ион}}, \quad (21)$$

где ионная проводимость $\sigma_{\text{ион}}$ не зависит от pO_2 , а электронная p -типа представляется функцией $K \cdot pO_2^{1/4}$.

Зная парциальные вклады проводимостей, можно рассчитать числа переноса носителей заряда по формуле

$$t_{\text{ион}} = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{общ}}}. \quad (22)$$

На рис. 32 и 33 приведены зависимости рассчитанных *ионных чисел переноса* от давления кислорода в сухой и влажной атмосферах для составов из области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ с малыми ($x = 0.05$) и большими ($x = 0.20$) концентрациями фтора от парциального давления кислорода. На рис. 34, 35 представлены зависимости для состава из области гомогенности $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ с $y = 0.10$. Из представленных данных видно, что в *сухой атмосфере* (рис. 34) с увеличением температуры наблюдаются рост ионных чисел переноса во всем исследуемом интервале pO_2 ,

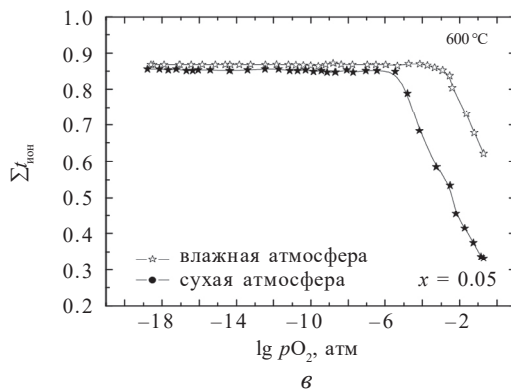
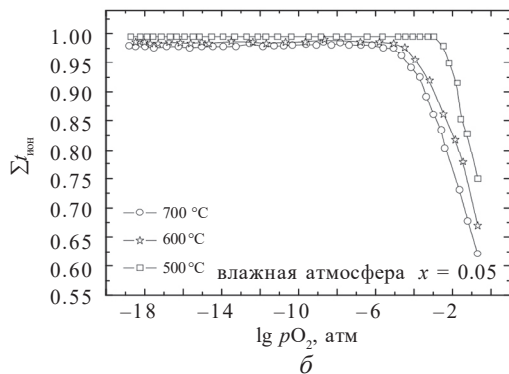
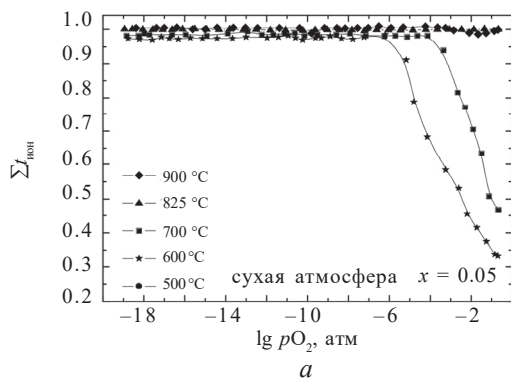


Рис. 32. Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой (а) и влажной (б) атмосферах, а также в сухой и влажной атмосферах при 600 °C (в) для образца состава $Ba_{1.975}In_{2.495}F_{0.05}$

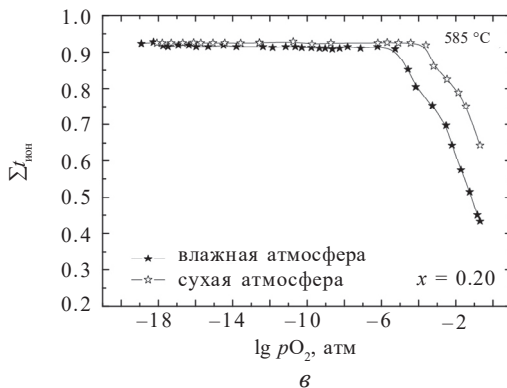
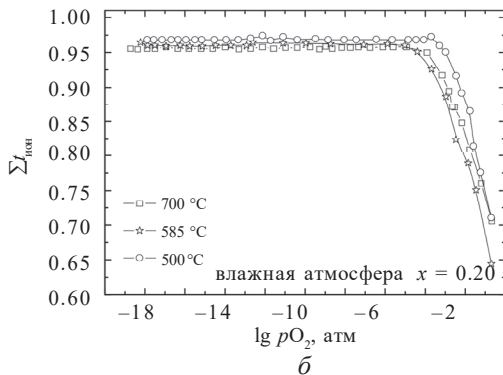
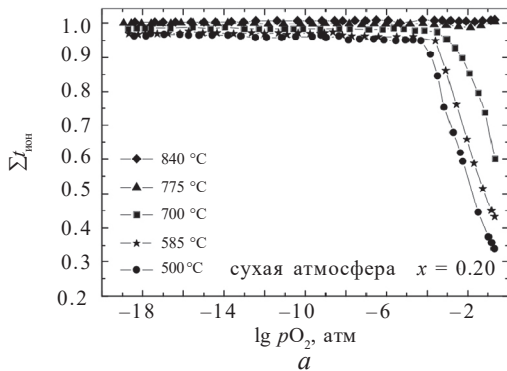


Рис. 33. Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой (а) и влажной (б) атмосферах, а также в сухой и влажной атмосферах при 585 °С (в) для образца состава $Ba_{1.9}In_{2.0}O_{4.8-x}F_{0.20}$

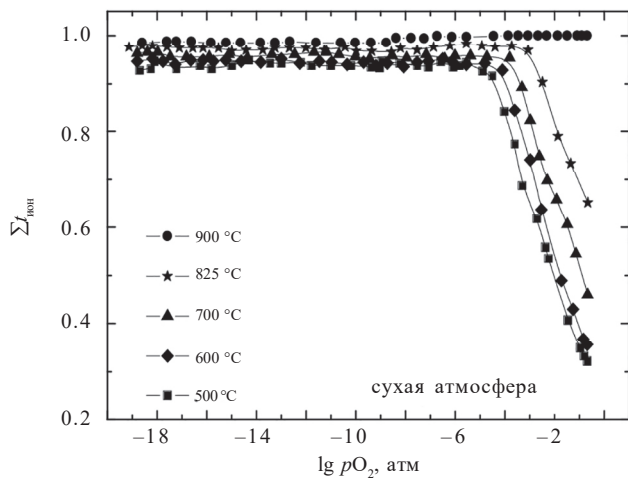


Рис. 34. Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой атмосфере для образца состава $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.10}$

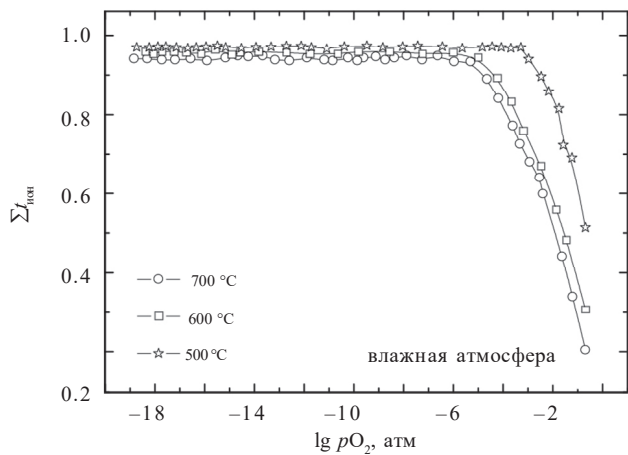


Рис. 35. Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 во влажной атмосфере для образца состава $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.10}$

а также расширение электролитической области. На воздухе (в окислительной атмосфере) характер проводимости является смешанным (ионно-электронным). Необходимо отметить, что такой характер зависимостей чисел переноса от парциального давления кислорода является типичным для фаз с упорядоченным состоянием кислородных вакансий, и введение фтора значительно не влияет на общие тенденции изменения ионных чисел переноса с температурой. Во *влажной атмосфере* (рис. 35) ионные числа переноса уменьшаются при повышении температуры (500–700 °С) (см. рис. 32, б и 33, б), так как уменьшается концентрация протонов, и увеличиваются по сравнению с сухой атмосферой вследствие появления протонного вклада во всем исследованном интервале парциальных давлений кислорода (рис. 32, в и 33, в).

Температурные зависимости ионных чисел переноса для *сухой атмосферы* представлены на рис. 36, а для составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. Как видно, числа переноса увеличиваются с ростом температуры, а также с увеличением концентрации допанта. При температуре выше 750–800 °С все составы становятся 100 % ионными. Для *влажной атмосферы* ионные числа переноса показаны на рис. 36, б. Сравнение ионных чисел переноса в сухой и влажной атмосферах представлено на рис. 37 для образцов $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ ($x = 0.05$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ ($y = 0.10$). В области температур 500–700 °С числа переноса во влажной атмосфере выше, чем в сухой, вследствие появления протонного вклада, однако при увеличении температуры они падают, так как концентрация протонов уменьшается. При $T > 700$ °С, когда вода уходит из структуры сложного оксида, ионные числа переноса совпадают со значениями, полученными в сухой атмосфере.

Для проверки адекватности проведенных расчетов были осуществлены измерения чисел переноса методом ЭДС концентрационной ячейки. На рис. 37, а представлены также экспериментальные зависимости для состава с $x = 0.05$. С учетом погрешности метода ЭДС, составляющей 15–20 %, между полученными кривыми наблюдается хорошая корреляция, что подтверждает адекватность значений чисел переноса, полученных из зависимостей $\sigma = f(p\text{O}_2)$.

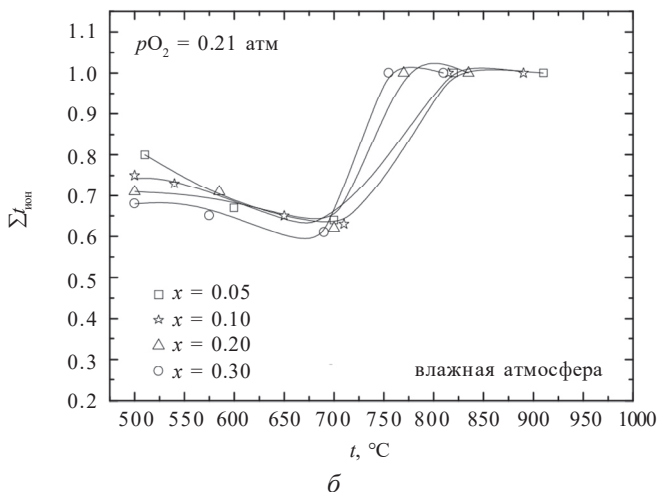
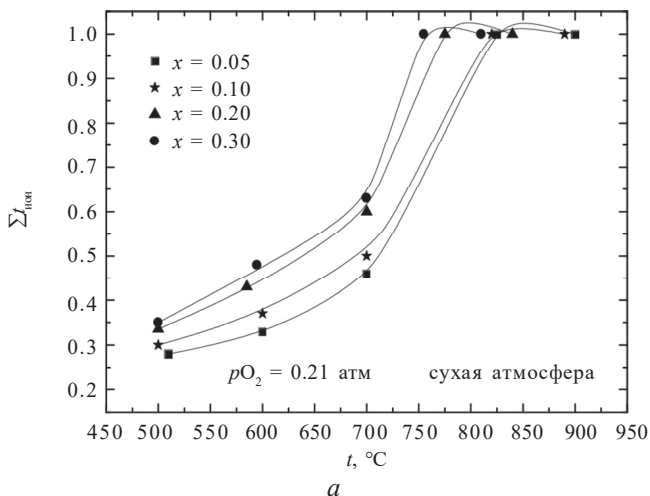


Рис. 36. Температурные зависимости ионных чисел переноса твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ в сухой (а) и влажной (б) атмосферах

Очевидно, что ионная составляющая проводимости в сухой атмосфере может быть обусловлена вкладом ионов кислорода и ионов F. Для определения чисел переноса F использовался метод поляризационных измерений.

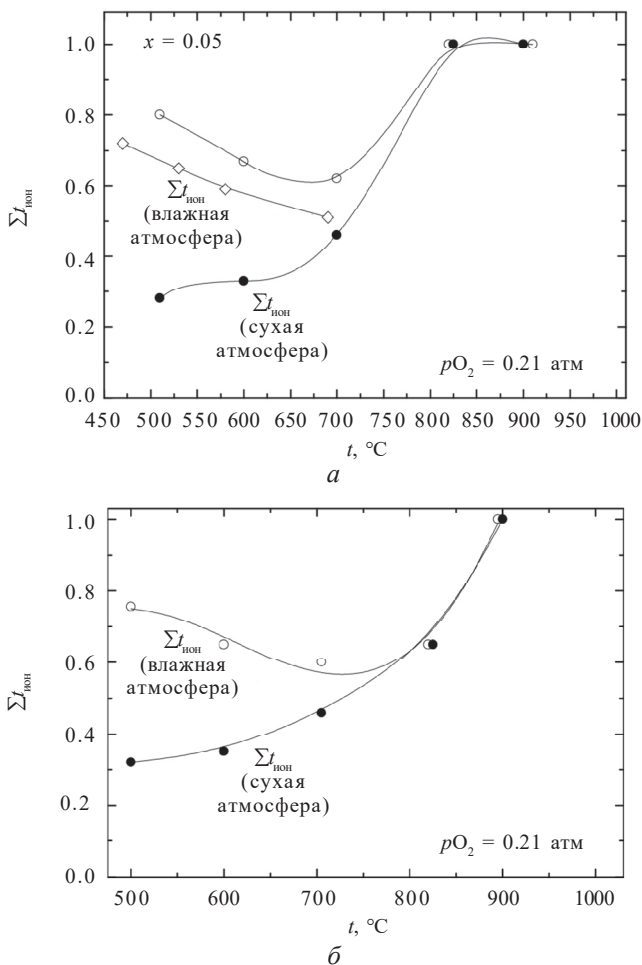


Рис. 37. Температурные зависимости суммарных ионных чисел переноса в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки, \diamond -метод ЭДС) атмосферах для составов $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (б)

Для дифференциации ионной проводимости в сухой атмосфере использовали поляризационный метод исследований. Данный метод основан на использовании электрохимической ячейки



в которой роль твердого электролита выполняет исследуемое вещество, обладающее смешанной проводимостью по ионам кислорода и фторид-ионам. Платиновый электрод является обратимым по отношению к ионам кислорода и электронам и блокирующим (необратимым) по отношению к фторид-ионам.

Методика заключается в приложении небольшого постоянно-го потенциала поляризации к ячейке (в настоящей работе значение составляло 0.2 В) и последующем наблюдении за изменением силы тока в цепи во времени. При наложении электрического поля на ячейку ток от начального значения i_0 падает во времени по экспоненте до тех пор, пока не достигнет стационарного состояния i_∞ . В начальный момент времени $\tau = 0$ ток i_0 определяется движением обоих типов носителей, а с течением времени ток, определяющийся переносом фторид-ионов, блокируется, установившийся стационарный ток i_∞ определяется переносом остальных носителей (ионов кислорода и электронов). Таким образом, в условиях блокирования фторид-ионов электродами числа переноса по фторид-ионам определяются следующим отношением:

$$t_{F^-} = \frac{i_0 - i_\infty}{i_0} \quad (24)$$

Начальный ток i_0 не всегда можно точно определить из-за его быстрого падения в начальный момент времени, поэтому его обычно рассчитывают, предварительно определив объемное сопротивление электролита из импедансных измерений этой же ячейки.

На рис. 38 представлена зависимость силы тока от времени в процессе поляризации ячейки O_2 , Pt | твердый электролит | Pt, O_2 . В качестве твердого электролита использовались составы $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$), для которых Pt-электроды являются обратимыми по ионам кислорода и электронам и необратимыми по ионам F^- [79, 80]. Таким образом, в начальный момент времени значение тока i_0 максимально и определяется движением всех типов носителей, указанных выше. Однако с течением времени ток ионов F^- через ячейку блокируется, и установившийся стационарный ток i_∞ определяется переносом остальных носителей, а числа

переноса по ионам F^- рассчитываются по формуле (24). После снятия поляризации образцы восстанавливают исходное значение i_0 за ~ 30 мин.

Для проверки адекватности полученных значений чисел переноса F^- метод поляризационных измерений был также применен для $Ba_2In_2O_5$. В данном случае Pt-электроды являются обратимыми для всех типов носителей (ионы O^{2-} , электроны), а значит, падения тока со временем не происходит (рис. 38).

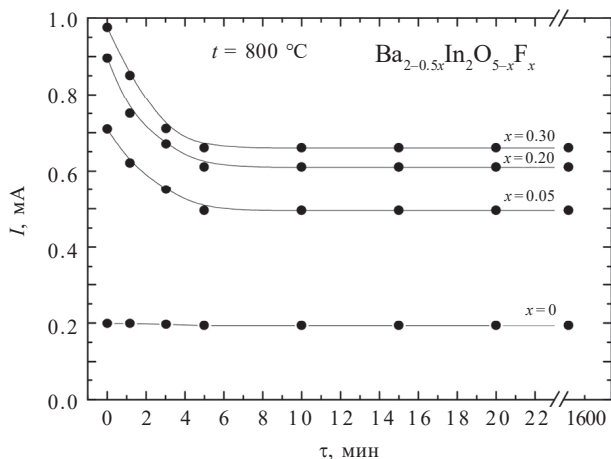


Рис. 38. Зависимость силы тока от времени при поляризации ячейки $O_2, Pt | Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x | Pt, O_2$

На рис. 39 представлены температурные зависимости чисел переноса ионов F^- для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$. Как видно, числа переноса увеличиваются с ростом температуры и содержанием фтора. Ниже $600^\circ C$ они были незначительны, их заметный вклад фиксируется только при температурах $T > 650^\circ C$.

Концентрационная зависимость ионных чисел переноса в сухой атмосфере представлена на рис. 40. Увеличение концентрации фтора приводит к росту ионных чисел переноса. На рис. 41 представлены ионные вклады кислорода и фтора при $700^\circ C$. Как видно, кислородно-ионный вклад преобладает над фтор-ионным

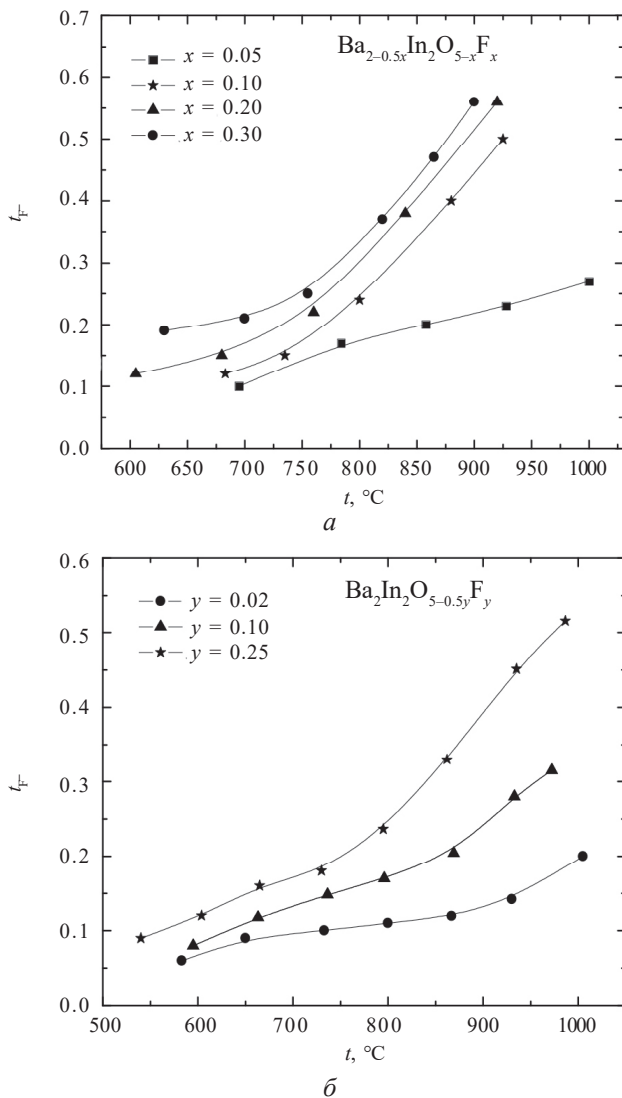


Рис. 39. Температурные зависимости чисел переноса фторид-ионов для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (сухая атмосфера)

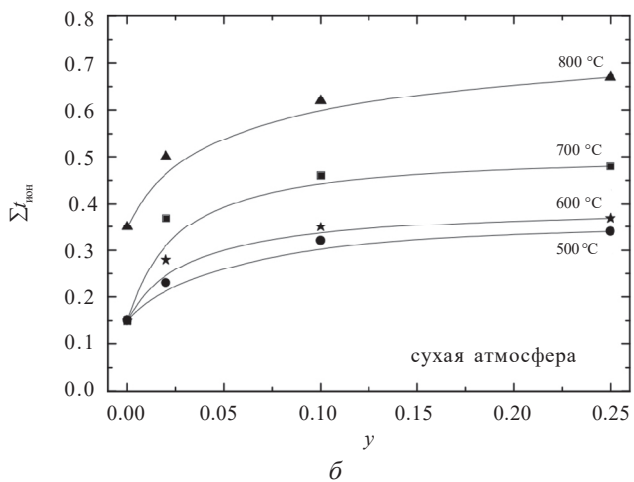
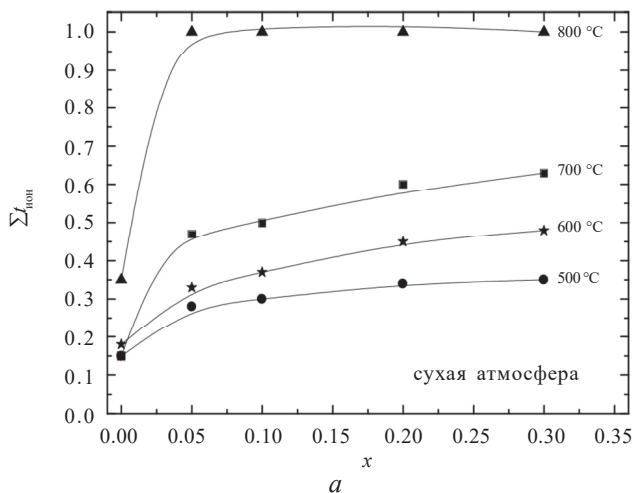


Рис. 40. Зависимость ионных чисел переноса от концентрации фтора для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (сухая атмосфера)

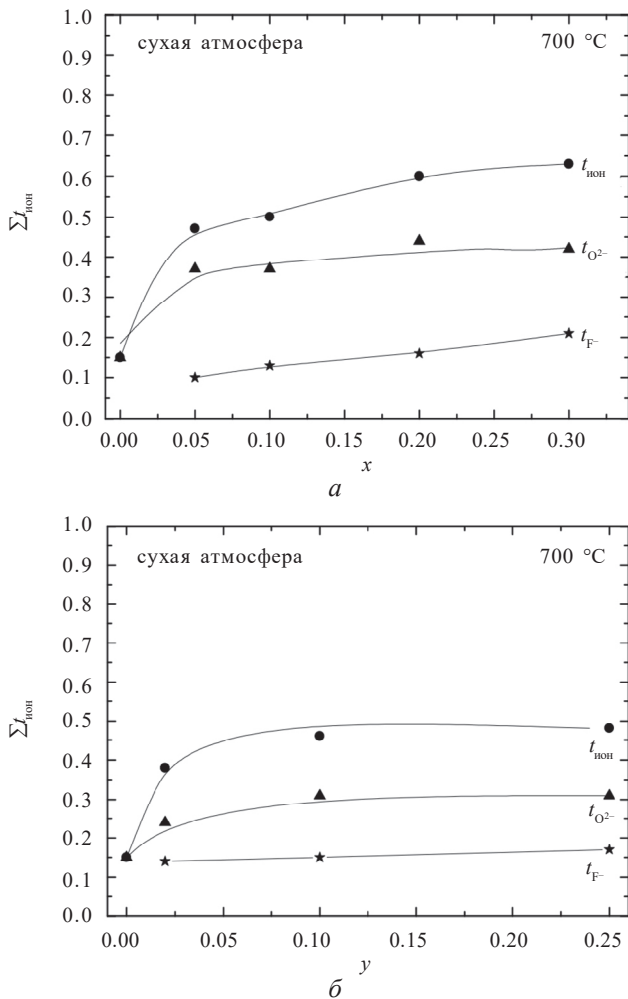


Рис. 41. Зависимости ионных, кислородно-ионных и фторовых чисел переноса от концентрации фтора для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (сухая атмосфера)

во всем концентрационном интервале, однако рост суммарных чисел переноса обеспечивается в основном за счет увеличения чисел переноса фтора.

На рис. 42 представлена зависимость ионных чисел переноса от концентрации допанта во *влажной атмосфере*. Наблюдается существенный рост значений при переходе от недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ к фторзамещенным составам. При этом числа переноса фторсодержащих фаз существенно не зависят от количества введенного фтора.

Объединяя все данные по числам переноса, были рассчитаны *парциальные проводимости* и проанализированы их температурные и концентрационные зависимости. Расчеты парциальных проводимостей осуществляли по следующим формулам:

$$\sigma_{\text{эл}} = (1 - \sum t_{\text{ион}}) \cdot \sigma_{\text{общ}}, \quad (25)$$

$$\sigma_{\text{F}^-} = t_{\text{F}^-} \cdot \sigma_{\text{общ}}, \quad (26)$$

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = \left(\sum t_{\text{ион}} - t_{\text{F}^-} \right) \cdot \sigma_{\text{общ}}. \quad (27)$$

В качестве примера разделения электропроводности на парциальные вклады в работе приведены результаты для состава $x = 0.20$ и $y = 0.10$. На рис. 43 представлены температурные зависимости парциальных проводимостей в атмосфере сухого воздуха. В области высоких температур проводимость является ионной, однако ниже 600°C она становится смешанной ионно-электронной. При этом, если сравнивать величины кислородно-ионной и электронной проводимостей, последняя становится преобладающей уже при $T < 700^\circ\text{C}$. Значения фтор-ионной составляющей проводимости лежат существенно ниже кислородно-ионной.

Температурные зависимости парциальных проводимостей во *влажной* атмосфере для состава $x = 0.20$ приведены на рис. 44. Значения протонной проводимости, рассчитанные по разности парциальных вкладов ионной проводимости во влажной атмосфере и фтор-ионной в сухой (пунктир на рис. 44), коррелируют со значениями, полученными из чисел переноса по методу ЭДС (точки на рис. 44).

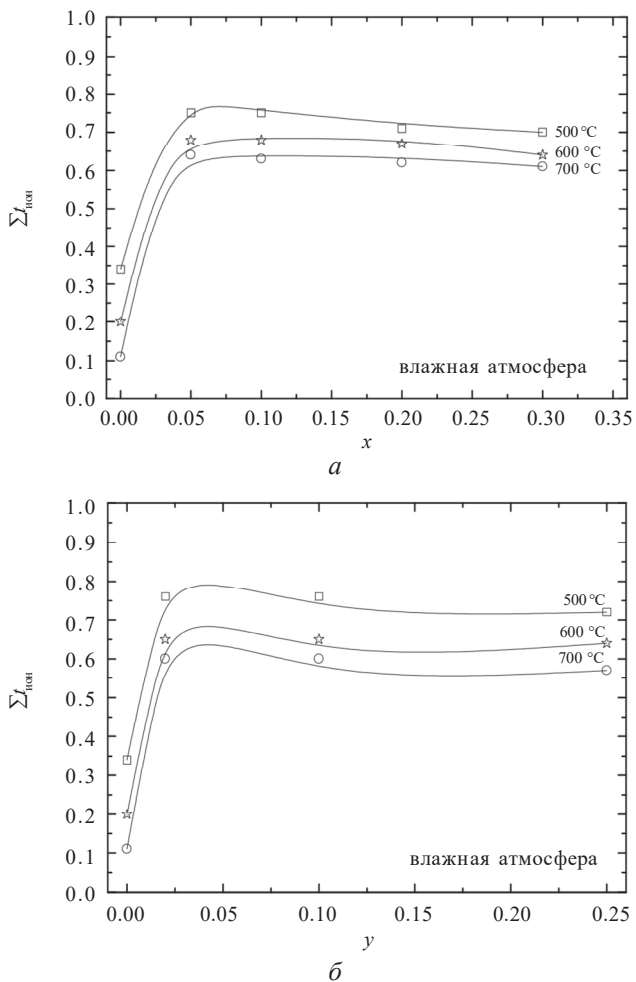


Рис. 42. Зависимости ионных чисел переноса от концентрации фтора для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (a) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б) (влажная атмосфера)

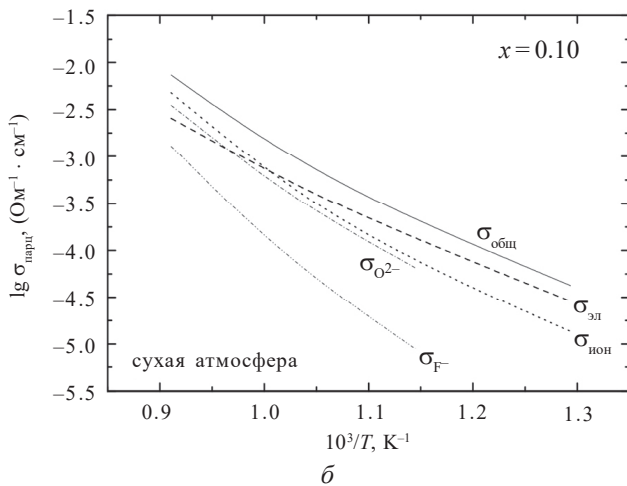
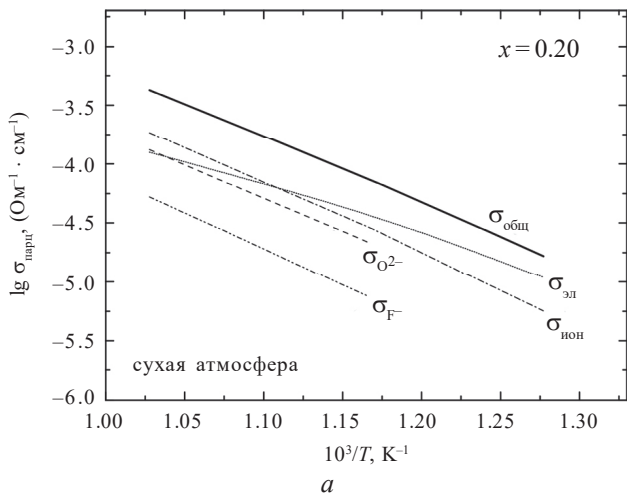


Рис. 43. Температурные зависимости парциальных проводимостей
для составов $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_{2.48}\text{F}_{0.20}$ (а)
и $\text{Ba}_2\text{In}_{2.495}\text{F}_{0.10}$ (б) (сухая атмосфера)

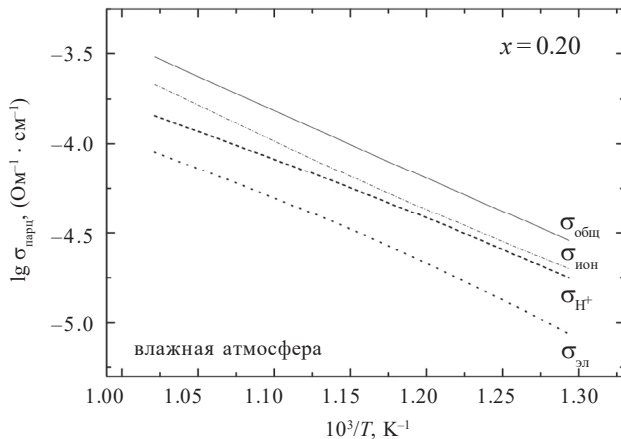


Рис. 44. Температурные зависимости парциальных проводимостей для состава $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.20}$ (влажная атмосфера)

Энергии активации, рассчитанные из температурных зависимостей парциальных проводимостей, ионной и протонной, составили 0.74 и 0.66 эВ соответственно.

Наибольший интерес представляет анализ концентрационных зависимостей парциальных проводимостей. На рис. 45, а, б представлены данные для сухой атмосферы, взятые при 700 °С, т. е. в условиях, когда фтор-ионный транспорт значителен. В области малых концентраций фтора ($x \leq 0.10$ и $x \leq 0.02$) наблюдается резкое увеличение как общей, так и парциальных проводимостей. В области значительных концентраций фтора значения электропроводности изменяются незначительно ($\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$) либо уменьшаются с ростом концентрации фтора ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$).

На рис. 45, в представлены данные для более низкой температуры (500 °С), когда фтор-ионный транспорт пренебрежимо мал, поэтому ионная составляющая определяется в основном кислородно-ионным переносом. Как видно, кривые имеют те же тенденции, что и при высоких температурах. Малые концентрации фтора способствуют росту как общей, так и ионной электропроводности, значения которых достигают максимума при $x = 0.10$, а затем перестают значимо меняться.

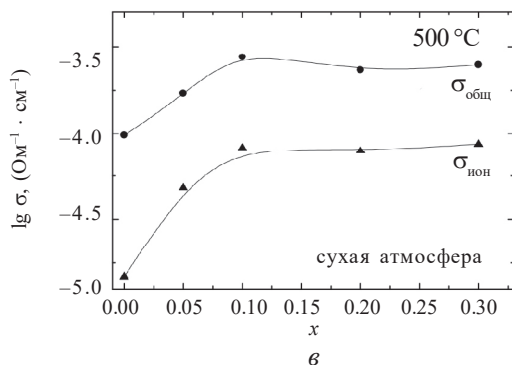
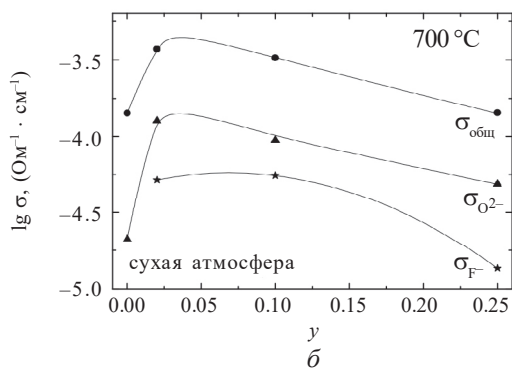
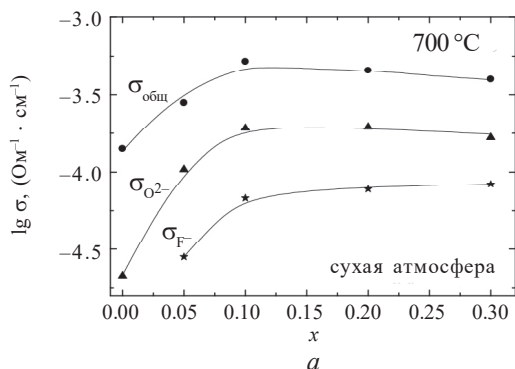


Рис. 45. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей в сухой атмосфере при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}$ (б), а также при 500°C $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}$ (в)

Концентрационные зависимости необходимо рассмотреть также и во влажной атмосфере при температуре появления протонных носителей (рис. 46).

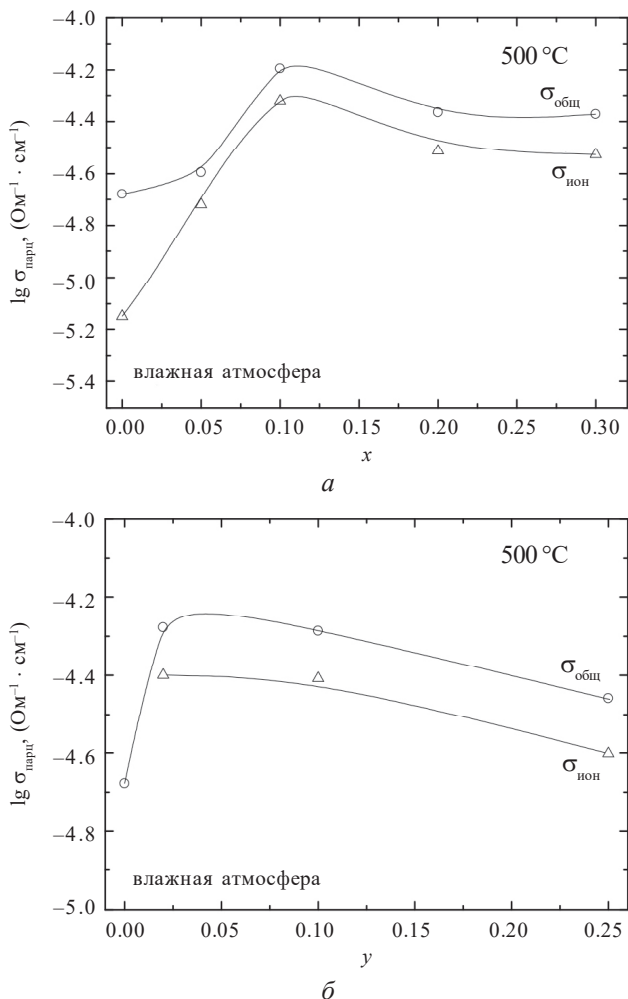


Рис. 46. Концентрационные зависимости общей и ионной электропроводностей для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) во влажной атмосфере при 500 °С

Как и для сухой атмосферы, максимальным значением как ионной, так и общей проводимостей характеризуются составы $x = 0.10$ и $y = 0.02$. При дальнейшем росте концентрации фтора ($x > 0.10, y > 0.02$) наблюдается некоторое уменьшение общей проводимости, связанное с уменьшением ионной проводимости.

3.3.3. Подвижность вакансий кислорода и протонов

Результаты электрических измерений фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ показывают, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов приводит к увеличению электропроводности. Для анализа факторов, определяющих данную зависимость, необходим анализ подвижности кислородной подрешетки. Подвижность вакансий кислорода $\mu_{V_o^{\bullet\bullet}}$ может быть рассчитана по уравнению

$$\mu_{V_o^{\bullet\bullet}} = \sigma_{V_o^{\bullet\bullet}} / Z \cdot e \cdot c_{V_o^{\bullet\bullet}}, \quad (28)$$

где $Z \cdot e$ – абсолютная величина заряда; $c_{V_o^{\bullet\bullet}}$ – концентрация вакансий кислорода ($1/\text{см}^3$).

Концентрация вакансий кислорода для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_o]_1$ неизменна, для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_o]_{1-0.5y}$ она уменьшается с ростом концентрации допанта и определяется как $(1 - 0.5y)$.

Следует уточнить, что, несмотря на то что для исследуемых в работе фаз со структурным разупорядочением вакансии кислорода следует рассматривать как нейтральные дефекты V_o^{\times} , неизбежны процессы миграции решеточного кислорода O_o^{\times} на место структурной вакансии согласно уравнению



при этом образуется двукратно ионизированная вакансия кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$, а атом кислорода формально приобретает эффективный отрицательный заряд, соответствующий заряду атома в межузельной позиции O_i^{\prime} [81].

На рис. 47 представлены концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б). Как видно, наибольшая

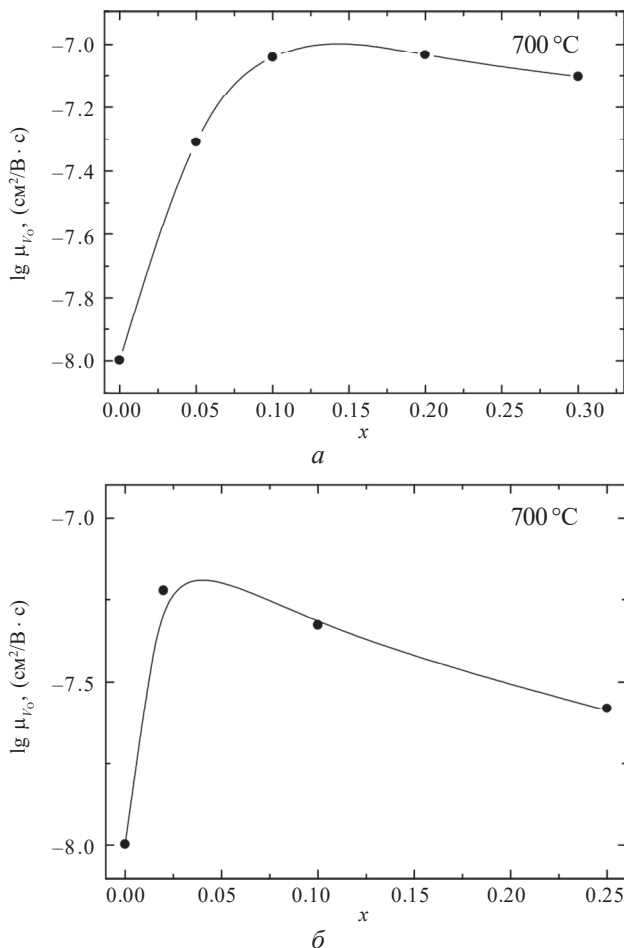


Рис. 47. Концентрационные зависимости подвижностей вакансий кислорода при 700 °С для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б)

подвижность кислорода наблюдается для составов с малыми добавками фтора ($x = 0.1$ и $y = 0.02$). То есть малые концентрации фтора приводят к значительному увеличению подвижности кислородных вакансий и соответственно к росту значений кислородно-ионной проводимости.

Анализ литературы позволяет выделить основные факторы, определяющие подвижность ионных носителей в твердых телах.

С точки зрения геометрических (размерных) факторов при введении в кислородную подрешетку ионов фтора происходит незначительное уменьшение объема элементарной ячейки как результат сокращения расстояния In–O в экваториальной плоскости. Очевидно, усиление связи In–O не позволяет объяснить наблюдаемую закономерность. То есть этот фактор не является определяющим.

С точки зрения анализа таких характеристик связи, как поляризуемость и изменение ее ионности, можно предположить, что появление более ионных связей In–F приводит к увеличению ковалентности связи In–O, следовательно, и этот фактор не позволяет объяснить эффект увеличения подвижности кислорода.

Наиболее убедительным, на наш взгляд, является объяснение изменения подвижности с точки зрения электростатического взаимодействия между ионами. Появление в одной подрешетке двух сортов подвижных анионов неизбежно должно привести к дополнительным эффектам электростатического отталкивания, что и приводит к росту подвижности. Вероятно, эта причина является наиболее универсальной, поэтому этот полианионный эффект проявляется для систем с различной степенью упорядочения вакансий кислорода. Именно это обстоятельство позволяет рассматривать данный метод – введение второго подвижного аниона – как общий способ увеличения подвижности кислорода в сложных оксидах.

Данные закономерности справедливы для области малых концентраций фтора, где ионы F^- не являются доминирующим типом носителей, но при этом активируют кислородную подрешетку. Очевидно, в области значимых концентраций фтора неизбежны эффекты уменьшения подвижности кислорода, поскольку фторид-ионы и ионы кислорода движутся по одним путям – кислородным вакансиям, происходит перекрытие диффузионных путей миграции.

Во влажной атмосфере происходит диссоциативное растворение паров воды в матрице сложного оксида согласно квазихимическому уравнению (2).

Оценить подвижность протонных носителей μ_{H^+} можно исходя из уравнения

$$\mu_{H^+} = \sigma_{H^+} / Z \cdot e \cdot c_{H^+}, \quad (30)$$

где $Z \cdot e$ – абсолютная величина эффективного заряда ($Z = 1$); c_{H^+} – концентрация протонных носителей. Концентрация протонов рассчитывается по уравнению

$$c_{H^+} = \frac{2 \cdot n}{V}, \quad (31)$$

где n – степень гидратации из данных термогравиметрии; V – объем элементарной ячейки, см³.

На рис. 48 представлены концентрационные зависимости подвижности протонов для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б). Как видно, введение небольших концентраций фтора приводит к росту подвижности протонных носителей, что хорошо согласуется с данными общей электропроводности во влажной атмосфере. Очевидно, этот факт обусловлен увеличением подвижности кислорода в присутствии малых концентраций фтора, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов.

Необходимо отметить, что, несмотря на то что с ростом концентрации допанта снижаются степень гидратации и соответственно концентрация протонов, подвижность последних увеличивается и электропроводность фторзамещенных составов с малыми концентрациями фтора во влажной атмосфере значимо возрастает по сравнению с $Ba_2In_2O_5$.

Результаты выполненных комплексных исследований позволяют сделать вывод о том, что полученные фторзамещенные фазы на основе $Ba_2In_2O_5$ являются смешанными ионно-электронными проводниками, способными к поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости. Присутствие малых концентраций фтора в матрице индата бария обуславливает рост как общей электропроводности, так и ее парциальных вкладов (ионной, протонной), что является общей закономерностью для всех исследованных фаз.

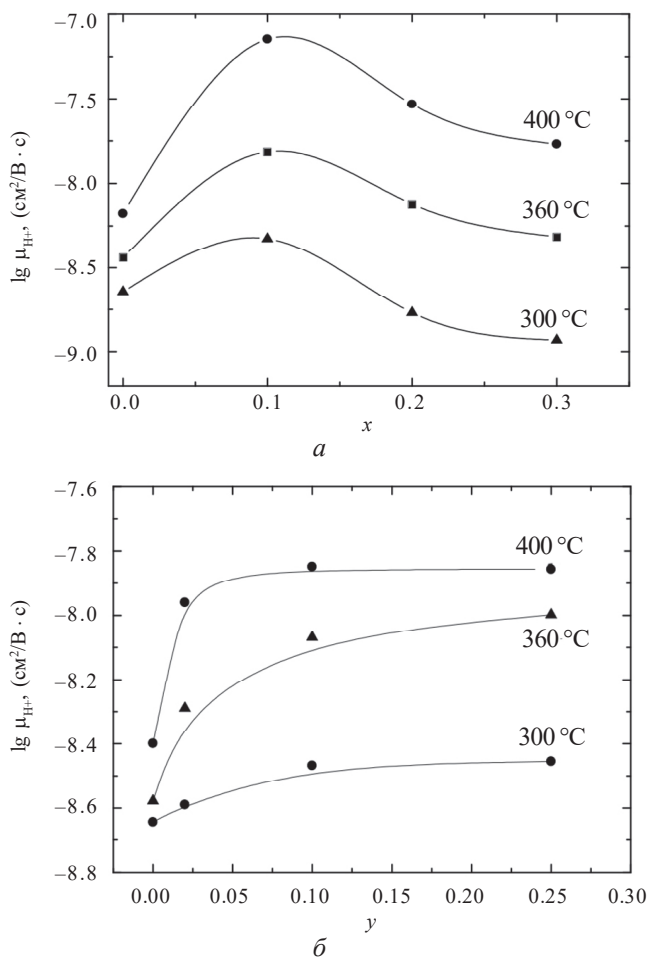


Рис. 48. Концентрационные зависимости подвижностей протонов для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-0.5x}F_x$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б)

Это позволяет сделать вывод о том, что введение небольших добавок ионов F^- в структуру сложных оксидов приводит к улучшению их транспортных характеристик.

3.4. Химическая устойчивость фторзамещенных сложных оксидов

Хорошо известно, что значимым ограничением материалов на основе перовскитов для их использования в качестве электролита топливных элементов является конкуренция между высокой проводимостью и хорошей химической стабильностью. В этом аспекте анионное допирование является многообещающим способом для улучшения свойств протонных проводников. Так, в последние годы появились исследования, показывающие, что замещение в кислородной подрешетке на галогенид-ионы позволяет улучшить химическую стабильность электролитов на основе цезата бария [82, 83].

В настоящей работе была изучена химическая устойчивость фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сравнении с базовым составом.

Атмосфера высокого содержания паров воды. Влияние процессов гидратации на структуру исследуемых составов было рассмотрено ранее. Показано, что гидратация приводит к изменению симметрии, при этом гидролизного разложения как базовых, так и фторзамещенных составов не наблюдается.

Атмосфера углекислого газа. Базовый состав $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также фторзамещенный состав с концентрацией допанта $y = 0.1$ были обработаны в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1 : 1) при температуре 500 °C в течение 10 ч.

На рис. 49 представлены рентгенограммы исследуемых образцов после данной обработки.

Как видно, галогензамещенные образцы сохраняют исходный состав без каких-либо примесей, в то время как недопированные составы подвергаются разложению в атмосфере углекислого газа. Реакция, описывающая процессы разложения, может быть представлена следующим химическим уравнением:



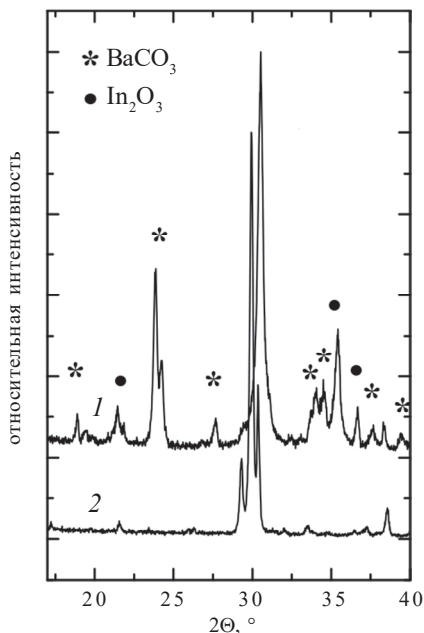


Рис. 49. Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ (2)

Таким образом, фторзамещенный состав является более химически устойчивым, что позволяет сделать вывод о том, что введение фторид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии на примере протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приведен подробный анализ влияния различных способов (изо-, гетеровалентное) допирования катионных и анионной подрешеток на структуру и физико-химические свойства функциональных материалов на основе сложных оксидов.

Замещение ионов в А-подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к изменению кристаллической структуры соединений. С увеличением концентрации допанта симметрия меняется с присущей недопированному $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ орторомбической до кубической структуры перовскита. Также при этом возрастают значения электропроводности, характер которой является преимущественно кислородно-ионным. Разница в значениях электропроводности для соединений с одинаковым содержанием кислорода позволяет говорить о том, что величина кислородно-ионной проводимости зависит не только от количества вакансий кислорода, но и от других факторов, таких как свободный объем элементарной ячейки и кристаллическая структура соединения.

Допирование В-подрешетки $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами с бóльшим зарядом является одним из способов сохранения разупорядоченной структуры при более низких температурах. При этом количество вакансий кислорода уменьшается, что приводит к снижению температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» и стабилизации структуры со статистическим расположением дефектов. Однако в этом случае возникает конкуренция между количеством кислородных вакансий и величиной подвижности носителей заряда, которая может в итоге приводить как к увеличению проводимости с ростом содержания допанта (Sn, Zr), так и к ее уменьшению (V, Mo, W).

Анионное допирование ($\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) не приводит к изменению симметрии структуры, однако ведет к увеличению подвижности ионов кислорода и протонов и, как следствие, к росту значений кислородно-ионной проводимости. Кроме того, введение фторид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической

устойчивости к углекислому газу. Следует отметить, что в литературе имеются данные об аналогичном эффекте роста ионной проводимости при допировании $F^- \rightarrow O^{2-}$ для кислороддефицитных перовскитов, вакансий кислорода в структуре которых расположены статистически [84–86], а также для акцепторно-допированных смешанных ионно-электронных проводников [87, 88]. Это позволяет сделать вывод о том, что метод анионного допирования демонстрирует новую стратегию увеличения кислородно-ионной и протонной проводимости в перовскитах и перовскитоподобных соединениях, характеризующихся различной концентрацией вакансий кислорода и степенью их упорядочения, что позволяет прогнозировать возможность использования данного способа допирования для оптимизации транспортных свойств широкого круга перовскитоподобных соединений.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Сформулируйте, какой класс перовскитоподобных сложных оксидов (кислородпроводящие, протонпроводящие) является наиболее перспективным для использования в качестве электролита твердооксидного топливного элемента. Ответ поясните. Определите предполагаемый интервал рабочих температур такого топливного элемента.

2. Назовите достоинства и недостатки допированных цератов и цирконатов щелочноземельных металлов в аспекте их применения в качестве материала электролита твердооксидного топливного элемента.

3. Перечислите возможные способы организации кислородного дефицита в кислородной подрешетке сложных оксидов.

4. Сформулируйте условия, выполнение которых необходимо для обеспечения возможности реализации диссоциативного поглощения молекул воды из газовой фазы сложными оксидами.

5. Сформулируйте, как влияет размер катиона-допанта на физико-химические свойства индата бария при проведении изовалентного допирования. Чем обусловлены данные изменения? Является ли данный тип допирования благоприятным с точки зрения улучшения транспортных свойств?

6. На основании анализа работ, описывающих гетеровалентное замещение катионов в подрешетке бария, сделайте вывод о том, каким образом данное допирование влияет на кристаллическую структуру индата бария. Выведите взаимосвязь между концентрацией допанта и величиной электропроводности. Назовите факторы, влияющие на величину электропроводности в данных соединениях.

7. Сформулируйте, каким образом гетеровалентное замещение катионов в подрешетке индия влияет на физико-химические свойства индата бария. Каковы достоинства и недостатки данного способа допирования?

8. В рамках системы квазихимического описания процессов дефектообразования в твердом теле предложите возможные модели описания анионного допирования индата бария (донорное допирование, акцепторное допирование).

9. Перечислите методы, позволяющие доказать присутствие фтора в структуре фторзамещенного индата бария на качественном и количественном уровне.

10. Определите наиболее вероятное место локализации фтора в структуре индата бария. На основании анализа каких экспериментальных данных можно сделать такое заключение? К каким изменениям в кристаллической структуре (параметры элементарной ячейки, длины связей) приводит замещение кислорода на фтор?

11. На основании представленных данных оцените возможность фторзамещенных составов на основе индата бария к гидратации. Каким образом влияет природа и концентрация допанта на данный процесс?

12. Перечислите основные типы кислородно-водородных групп, обнаружение которых возможно в структуре гидратированных сложных оксидов. Все ли они характерны для фторзамещенных составов на основе индата бария? Объясните причину энергетической неэквивалентности кислородо-водородных групп, наблюдаемых в индате бария и фторзамещенных составах на его основе.

13. Сформулируйте, изменяется ли вид температурной зависимости электропроводности, характерной для индата бария, при проведении анионного допирования?

14. Определите, влияет ли механизм введения фтора на основные закономерности изменения величины электропроводности при варьировании концентрации допанта?

15. Опишите, как изменяется тип доминирующих носителей заряда во фторзамещенных составах на основе индата бария при варьировании парциального давления кислорода и паров воды.

16. Сформулируйте основные причины изменения величины электропроводности при введении фтора. Определите области доминирования каждого типа носителей заряда в зависимости от температуры и парциального давления паров воды.

17. Определите, каким образом введение фтора в кислородную подрешетку индата бария влияет на его химическую устойчивость к парам воды и углекислому газу. Ответ поясните.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Takahashi T., Iwahara H.* Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution // *Revue de Chimie Minérale*. 1980. Vol. 17, No 4. P. 243–253.
2. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara et al. // *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 3–4. P. 359–364.
3. *Uchida H., Maeda N., Iwahara H.* Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water containing atmospheres at high temperatures // *Ibid.* 1983. Vol. 11. P. 117–124.
4. *Iwahara H.* Proton-conducting ceramics // *Ceramics Japan: Bulletin of the Ceramic Society of Japan*. 1983. Vol. 18. P. 855–862.
5. *Kreuer K. D.* Proton-conducting oxides // *Annual Review of Materials Research*. 2003. Vol. 33. P. 333–359.
6. *Kröger F., Vink H.* Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids // *Solid State Physics*. 1956. Vol. 3. P. 307–435.
7. *Iwahara H.* High temperature protonic conduction based on perovskite-type oxides // *ISSI Letters*. 1992. Vol. 2. P. 11–13.
8. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova et al. // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 73222–73268.
9. BaCeO_3 : Materials development, properties and application / D. Medvedev et al. // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 60. P. 72–129.
10. *Zhang G. B., Smyth D. M.* Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 82. P. 153–160.
11. *Rolle A.* Nouvelle phases derives de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$; comprehension des mecanismes de substitution et de diffusion des ion oxyde : diss. ... la grade de docteur: soutenu 26.09.2005. Lille, 2005. 197 p.
12. *Hagenmuller P., Pouchard M., Grenier J. C.* Nonstiochiometry in oxides: extended defects in perovskite-related phases // *Journal of Materials Education*. 1990. Vol. 12. P. 297–324.
13. *Fisher C. A. J., Islam M. S.* Detect, protons and conductivity in broun-millerite-structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 118. P. 355–363.
14. *Goodenough J. B., Ruiz-Diaz J. E., Zhen Y. S.* Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Hf}, \text{or Zr}$) // *Ibid.* 1990. Vol. 44. P. 21–31.

15. Fisher W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 116. P. 211–215.
16. Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures / J. B. Goodenough et al. // *Ibid*. 1992. Vol. 52. P. 105–109.
17. Zhang G. B., Smyth D. M. Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion // *Ibid*. 1995. Vol. 82. P. 161–172.
18. Absorption and secession of H_2O and CO_2 on $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and their effects on crystal structure / T. Hashimoto et al. // *Ibid*. 2000. Vol. 128. P. 227–231.
19. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / S. A. Speakman et al. // *Ibid*. 2002. Vol. 149. P. 247–259.
20. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its hydrated proton-conducting form BaInO_3H / J. Bielecki et al. // *Journal Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. P. 16915–16924.
21. Schober T., Friedrich J., Krug F. Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300 °C // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 99. P. 9–13.
22. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // *The Korean Journal of Ceramics*. 1998. Vol. 2, No 4. P. 128–135.
23. Structure and dehydration mechanism of the proton conducting oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$ / J. Bielecki et al. // *Journal Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 4. P. 1224–1232.
24. Fisher C. A. J., Islam M. S., Brook R. J. A Computer Simulation Investigation of Brownmillerite-Structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Journal of Solid State Chemistry* 1997. Vol. 128. P. 137–141.
25. Joint Experimental and Computational ^{17}O and ^1H Solid State NMR Study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ Structure and Dynamics / R. Dervişoğlu, et al. // *Chemistry of Materials*. Vol. 27. P. 3861–3873.
26. Cristal structure of Ga-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its oxide ion conductivity / T. Yao et al. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 132. P. 189–198.
27. Order-disorder transition of oxygen vacancy in brawnmlillerite system / H. Yamamura et al. // *Ibid*. 1998. Vol. 108. P. 377–381.
28. Characterization of phase transition of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ by thermal analysis and high temperature X-ray diffraction / T. Hashimoto et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. Vol. 169. P. 909–917.
29. Ta T. Q., Tsuji T., Yamamura Y. Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In site by rare earth elements // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 408. P. 253–256.

30. Резницкий Л. А. Энергия предпочтения катионов к октаэдрическим позициям // Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 1909–1911.

31. Water incorporation into the $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}$ $0 \leq x < 0.5$ and $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ $0 \leq x < 0.35$) system and protonic conduction / S. Noirault et al. // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P. 1157–1163.

32. Oxide-ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ system based on brown-millerite structure / K. Kakinuma et al. // Ibid. 2001. Vol. 140. P. 301–306.

33. Mitome M., Okamoto M., Bando Y. Structure analysis of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and related compounds by electron // Journal of Vacuum Science Technology B. 2001. Vol. 19. P. 2284–2288.

34. EXAFS study of crystal structures of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ and oxide ion conductivity / Y. Uchimoto et al. // Journal of Synchrotron Radiation. 2001. Vol. 8. P. 857–859.

35. Liu Y., Withers R. L., Gerald J. F. TEM, XRD, and crystal chemical investigation of oxygen/vacancy ordering in $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ $0.0 \leq x \leq 0.6$ // Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 170. P. 247–254.

36. Nomura K., Tanase S. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{and Lu}$) perovskites // Solid State Ionics. 1997. Vol. 98. P. 229–236.

37. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{lanthanides}$) system / Y. Arachi et al. // Ibid. 1999. Vol. 121. P. 133–139.

38. Chiba R., Ishii T., Yoshimura F. Temperature dependence of ionic conductivity in $(1-x)\text{ZrO}_2\text{--}(x-y)\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--}y\text{Yb}_2\text{O}_3$ electrolyte material // Ibid. 1996. Vol. 91. P. 249–256.

39. Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ / K. Kakinuma et al. // Ibid. 2002. Vol. 154–155. P. 571–576.

40. Park C., Snyder R. L. The Crystal Structures of the High Temperature Cuprate Superconductors // Journal of American Ceramics Society. 1995. Vol. 78. P. 3171–3194.

41. Kakinuma K., Yamamura H., Atake T. Oxide-ion conductivity of the oxygen deficient perovskite solid-solution system $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Y}$ or Ga) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. Vol. 69. P. 897–904.

42. Исследование структуры нового соединения $\text{Bi}_{2.53}\text{Li}_{0.29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ методами порошковой нейтронной и рентгеновской дифракции / А. И. Бескровный и др. ; Объединенный институт ядерных исследований. Дубна, 2001.

43. Ta T. Q., Tsuji T., Yamamura Y. Electrical properties of $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_{5+x}$ // Book of Abstracts of International Conference on Solid State Ionics. 2005. Baden-Baden. P. 244.

44. *Schober T.* Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 109. P. 1–11.
45. *Hideshima N., Hashizume K.* Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of $\text{BaInO}_{2.5}$ // *Ibid.* 2010. Vol. 181. P. 1659–1664.
46. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate / *E. Quarez et al.* // *J. of Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 1136–1141.
47. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Pt. I : the oxygen-deficient $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{5+x-1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds / *V. Jayaraman et al.* // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 170. P. 17–24.
48. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Pt. II : The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] / *V. Jayaraman et al.* // *Ibid.* P. 25–35.
49. Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells / *A. Rolle et al.* // *Ibid.* 2005. Vol. 176. P. 2095–2103.
50. A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / *A. Rolle et al.* // *Ibid.* 2008. Vol. 179. P. 1986–1995.
51. *Rolle A., Fafilek G., Vannier R. N.* Redox stability of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ -doped compounds // *Ibid.* P. 113–119.
52. *Udovenko A. A., Laptash N. M.* Orientational disorder and crystal structures of $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ and $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ // *Acta Crystallographica*. 2008. Vol. B64. P. 305–311.
53. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)fluorides K_2TiOF_4 , K_3TiOF_5 , $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_7$ and K_2TiF_6 / *K. Sheng et al.* // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 171. P. 279–287.
54. *Вязовов В. Б.* Колебательная спектроскопия твердых растворов сложных оксидов ниобия, тантала и вольфрама: дис. ... канд. хим. наук: 02.04.04 / *Вязовов Виктор Борисович*. М., 1985.
55. Composition-induced structural phase transition in the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) system / *C. Tenailleau et al.* // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. Vol. 178. P. 882–891.
56. Raman spectra and ordering processes in alkaline-tungsten oxyfluorides / *K. S. Aleksandrov et al.* // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 347. P. 79–85.
57. Fourier transformation infrared spectrum studies on the role of fluorine in SnO_2 : F films / *B. Zhang et al.* // *Applied physics letters*. 2011. Vol. 98. 021906.
58. Glasses in the system of MnNbOF_5 – BaF_2 – BiF_3 – ErF_3 / *L. N. Ignatieva et al.* // *Jornal of Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 375. P. 2645–2650.
59. $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ stabilised fluoroindate glasses / *Y. Messaddeq et al.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 275–277. P. 81–85.

60. Scandium fluorophosphate glasses: a structural approach / M. Nalin et al. // *C. R. Chimie*. 2002. Vol. 5. P. 915–920.

61. Short-range structure of proton-conducting $\text{BaM}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{O}_{2.95}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{In}, \text{Sc}$ and Ga) investigated with vibrational spectroscopy / M. Karlsson et al. // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 126–129.

62. Structure of $\text{BaIn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$ phases: Complementarity of diffraction, Raman and absorption techniques / A. Rolle et al. // *Ibid.* 2008. Vol. 179. P. 771–775.

63. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / J. F. Shin et al. // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21. P. 874–879.

64. *Rey J. F. Q., Ferreira F. F., Muccillo E. N. S.* Primary particle size effect on phase transition in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1029–1031.

65. Oxide ion conductivity in $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{2.75}$ ($\text{M} = \text{Sc}$ and Yb) systems / K. Kakinuma et al. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2009. Vol. 117. P. 529–533.

66. In_2O_3 microcrystals obtained from rapid calcination in domestic microwave oven / F. V. Motta et al. // *Materials Research Bulletin*. 2010. Vol. 45. P. 1703–1706.

67. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб. : Наука. Санкт-Петербург. издат. фирма, 2001.

68. *Luth R. W.* Raman spectroscopic study of the solubility mechanisms of F in glasses in the system $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$ // *American Mineralogist*. 1988. Vol. 73. P. 297–305.

69. Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А. С. Крылов и др. // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. С. 1001–1003.

70. Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А. С. Крылов и др. // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. 2008. Т. 5. С. 1–3.

71. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Кристаллы типа браунмиллерита (Кристаллохимия, прогноз новых соединений). Красноярск : Ин-т физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 2007.

72. *Юхневич Г. В.* Инфракрасная спектроскопия. М. : Наука, 1973.

73. *Карякин А. В., Кривенцова Г. А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М. : Наука, 1973.

74. *Анимица И. Е.* Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 /

И. Е. Анимитца ; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина ; науч. консультант А. Я. Нейман. Екатеринбург : [б. и.], 2011.

75. *Ikrami D. D., Ruchkin E. D., Nikolaev N. S.* Infrared spectra of acid fluorides earth elements // *Journal of structural Chemistry*. 1967. Vol. 8. P. 354–356.

76. *Redington R. L., Redington T. E.* Infrared Evidence for FHF⁻ in Annealed LiF-HX Films // *Journal of Physical Chemistry*. 1968. Vol. 72. P. 2456–2460.

77. *Hunt R. D., Andrews L.* Photolysis of hydrogen and fluorine in solid argon. Matrix infrared spectra of (HF)₂, (HF)(DF), and (DF)₂ // *Journal of Chemical Physics*. 1985. Vol. 82. P. 4442–4448.

78. *Rossmann G. R.* Vibrational spectroscopy of hydrous components // *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. 1988. Vol. 18. P. 193–206.

79. *Ремез И. Д., Закс И. А., Карпачев С. В.* Двойной электрический слой в CaF₂ в контакте с платиновым электродом // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. С. 407–409.

80. *Ремез И. Д., Закс И. А.* Двойной электрический слой во фториде кальция, легированном CaO // Электродные реакции в твердых электролитах : сб. науч. тр. / УрО АН СССР. Свердловск : [б. и.], 1990.

81. *Smyth D. M.* Defect and ordering in perovskite-related oxides // *Annual Review of Material Science*. 1985. Vol. 5. P. 329–357.

82. Improving the chemical stability of BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell / Y. Wang et al. // *Electrochemistry Communications*. 2013. Vol. 28. P. 87–90.

83. Effect of fluorine, chlorine and bromine doping on the properties of gadolinium doped barium cerate electrolytes / H. Zhou et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. P. 8980–8988.

84. *Tarasova N., Animitsa I.* Anionic doping (F⁻, Cl⁻) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on Ba₂CaNbO_{5.5} // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 317. P. 21–25.

85. *Tarasova N., Animitsa I.* The influence of fluorine doping on transport properties in the novel proton conductors Ba₄In₂Zr₂O_{11-0.5x}F_x with perovskite structure // *Ibid.* 2019. Vol. 87. P. 87–92.

86. *Tarasova N., Animitsa I.* Fluorine-doped oxygen-ion conductors based on perovskite Ba₄In₂Zr₂O₁₁ // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2018. Vol. 216. P. 107–111.

87. Ceramic and transport properties of halogen-substituted strontium ferrite / E. Ushakov et al. // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 11301–11306.

88. A novel anions and cations co-doped strategy for developing high-performance cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Liu, et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 11079–11087.

Учебное издание

Тарасова Наталия Александровна
Анимица Ирина Евгеньевна

МЕТОДЫ КАТИОННОГО
И АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ
КИСЛОРОДНО-ИОННЫХ
И ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 03.02.20. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 5,6. Усл. печ. л. 6,51. Тираж 30 экз. Заказ 9.

Издательство Уральского университета.
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

Для заметок

